

Experimentaluntersuchung über die Bildung von Hypochlorit und Chlorat bei der Elektrolyse von Alkalichloriden.

Von

ERICH MÜLLER.

Mit 14 Figuren im Text.

Durch die vorangegangenen theoretischen Betrachtungen des Herrn Prof. FOERSTER ist im allgemeinen der Weg gekennzeichnet, den die folgende Experimentaluntersuchung einzuschlagen hat, die sich damit beschäftigt, die Vorgänge der Hypochlorit- und Chloratbildung bei der Elektrolyse wässriger Chloralkalilösungen zu untersuchen.

Es wird dabei in erster Linie darauf ankommen, die bekannten Erscheinungen bei der Bildung dieser Verbindungen auf rein chemischem Wege durch Einwirkung von Chlor auf Alkalihydratlösungen sich zu vergegenwärtigen und festzustellen, ob diese auch bei der elektrolytischen Hypochlorit- und Chloratbildung sich wiederfinden oder nicht, ob wir gezwungen sind, neben oder an Stelle von den rein chemischen besondere Vorgänge elektrochemischer Natur anzunehmen.

In zweiter Linie war zu untersuchen, ob die sowohl in saurer wie in neutraler und alkalischer Lösung beobachtete elektrolytische Chloratbildung ihrer Natur nach ein und derselbe Vorgang ist, oder ob verschiedene, durch die wechselnden Bedingungen bald mehr bald weniger begünstigte Vorgänge hier im Spiele sind.

I. Elektrolyse von Alkalichloridlösungen ohne Zusatz von Alkalihydraten.

A. Untersuchungen in neutraler Chloralkalilösung.

Wenn man voraussetzt, daß bei der Elektrolyse neutraler Chloralkalilösungen die Hypochlorit- und Chloratbildung im wesentlichen auf demselben Wege erfolgt, wie bei dem rein chemischen Vorgang der Einwirkung von Chlor auf Alkalihydratlösungen, so hat man folgende Schlufsfolgerungen aus dieser Annahme, welche experimentell zu prüfen sind.

1. Chlor muß thatsächlich dauernd in elementarem Zustande an der Anode auftreten.

2. Bei Beginn der Elektrolyse muß zuerst das Hypochlorit entstehen, als Ausgangskörper für das Chlorat; je höher seine Konzentration steigt, um so schneller muß es in Chlorat übergehen. Schließlich muß seine Konzentration einen konstanten Wert annehmen; der Betrag, bei welchem dies der Fall ist, muß von den Versuchsbedingungen abhängen, doch so, daß wenn diese die Geschwindigkeit der Umwandlung in Chlorat erhöhen, der konstante Wert der Hypochloritkonzentration sinkt.

3. Die Chloratbildung erfolgt durch freie unterchlorige Säure, welch letztere durch Entladung von $\overline{\text{ClO}}$ -Ionen an der Anode entsteht. Da diese nur in geringer Menge gegenüber $\overline{\text{Cl}}$ -Ionen auftreten, so müssen sie leichter entladbar sein als letztere.

Es soll zunächst der zweite dieser Punkte an der Hand von Versuchen erläutert werden. Der zeitliche Verlauf der Hypochlorit- und Chloratbildung bei der Alkalichloridelektrolyse ist bisher noch nicht genügend eingehend untersucht worden.

Zur Elektrolyse wurde stets Chlornatrium gewählt, um einem Ausrystallisieren von Chlorat, wie es bei Verwendung von Chlorkalium zu befürchten ist, vorzubeugen, wodurch eine einfache Deutung der Ergebnisse hätte beeinträchtigt werden können.

Die Mengen des gebildeten Hypochlorits und Chlorats wurden in der Weise ermittelt, daß in bestimmten Zeitabschnitten je 2 ccm Lösung dem Elektrolyten entnommen und analysiert wurden; sie sind angegeben, in dem ihnen entsprechenden Betrage an aktivem Sauerstoff. Was die bei der Bestimmung befolgte analytische Methode anbetrifft, so sei auf die Arbeit von FÖRSTER und JORRE¹ verwiesen.

Um diese Versuche an diejenigen von OETTEL² anzuschließen, wurden sie gleichzeitig gasanalytisch verfolgt. Eine Beschreibung der Methode kann — da sie wohl als allgemein bekannt vorausgesetzt werden darf — fortgelassen werden. Die jeweilige Stromstärke wurde in allen Fällen durch ein Amperemeter beobachtet, die für einen Versuch aufgewandte gesamte Strommenge aus der in einem Kupfervoltmeter niedergeschlagenen Menge Kupfer berechnet, und die an den Elektroden herrschende Spannung durch ein Voltmeter bestimmt. Die genannten Meßinstrumente waren

¹ *Journ. pr. Chem.* (1899) 59, 53 ff.

² *Zeitschr. Elektrochem.* 1895, Heft 11 und 15.

mit der Zersetzungszelle und einem Knallgasvoltmeter in den Stromkreis eingeschaltet.

Für die Versuche 1—3, 5, 6, 15—21 diente zur Aufnahme des Elektrolyten ein etwa 550 ccm fassendes Glasgefäß, das durch einen Gummistopfen luftdicht verschließbar war. Der letztere hatte 5 Durchbohrungen. In die eine war ein Gasableitungsrohr, in die zweite ein verschließbares Rohr zur Entnahme von Flüssigkeitsproben, in die anderen drei die Elektroden, deren Zuleitungsdrähte in Glasröhren eingeschmolzen waren, eingepaßt. Die Elektroden bestanden aus Platin und waren als rechteckige Bleche vertikal und parallel zu einander mit 1.5 cm Entfernung aufgehängt. In der Mitte befand sich die Anode mit einer beiderseitigen Oberfläche von 58 qcm, zu beiden Seiten derselben die kleineren Kathoden, jede mit einer einseitig wirksamen Oberfläche von 12 qcm.

Die Stromstärke betrug 4.5 Ampère.

Versuch 1.

Temperatur 8—12° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 30 g NaCl in 100 ccm.

$D_K = 0.18$ Amp./qcm. $D_a = 0.075$ Amp./qcm.

Spannung 4.6—4.7 Volt.

Versuchsdauer Stunden ¹	Stromausbeute %	Reduktion %	Sauerstoffentwicklung %	Aktiver Sauerstoff in 500 ccm als	
				Hypochlorit g	Chlorat g
1/4	86.0	8.8	5.2	0.17	0.06
1/2	82.6	13.4	4.0	0.39	0.08
3/4	77.5	18.4	4.1	0.73	—
1	73.2	23.1	3.7	0.91	0.08
1 1/2	64.6	30.7	4.7	1.43	0.07
2	54.8	36.4	8.8	1.58	0.23
3	46.7	44.1	9.2	2.15	0.40
4	36.7	51.2	12.1	2.62	0.74
5	36.4	49.0	13.7	2.76	—
6	34.7	51.1	14.2	2.76	1.53
7	32.3	51.4	16.3	2.76	2.11
8	32.3	51.3	16.4	2.86	2.32

Im Voltmeter niedergeschlagen 43.0 g Cu = 10.8 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 5.18 g = 47.0 % Stromausbeute.

¹ Nach Ablauf der hier angeführten Zeit wurde mit dem Auffangen der Gase begonnen. Die Entnahme der Lösungsproben erfolgte in allen Fällen direkt im Anschluß an die Gasentnahme. Die Resultate für die Mengen Hypochlorit- und Chloratsauerstoff beziehen sich also strenggenommen auf einen etwas späteren Zustand der Lösung.

Versuch 2.

Temperatur 50° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 30 g NaCl in 100 ccm.

$D_K = 0.18$ Amp./qcm. $D_a = 0.075$ Amp./qcm.

Spannung 3.9—4.0 Volt.

Versuchs- dauer Stunden	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %	Aktiver Sauerstoff in 500 ccm als	
				Hypochlorit g	Chlorat g
$\frac{1}{4}$	75.9	20.5	3.6	0.41	0.08
$\frac{1}{2}$	63.3	32.3	4.4	—	—
$\frac{3}{4}$	58.1	36.3	5.6	0.79	0.14
1	52.3	41.3	6.4	—	—
$1\frac{1}{4}$	47.6	44.9	7.5	0.97	0.26
$1\frac{1}{2}$	41.9	48.6	9.5	1.04	0.34
2	35.5	53.3	11.2	1.11	0.55
$2\frac{1}{2}$	35.0	53.5	11.5	1.15	0.77
3	33.4	54.7	11.9	1.15	0.95
$3\frac{1}{2}$	33.1	54.8	12.1	1.14	1.18
4	33.1	54.5	12.4	1.15	1.42
18	30.8	56.7	12.5	1.15	7.63
19	32.6	54.8	12.8	—	—
21	32.8	54.8	12.8	1.15	9.26

Im Voltameter niedergeschlagen 112 g Cu = 28.2 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 10.4 g = 36.8 % Stromausbeute.

Um eine bessere Übersicht über die durch diese beiden Versuche gewonnenen Resultate zu gewinnen, wurden dieselben in je ein Koordinatensystem eingezeichnet.

Auf der Abscissenachse ist die Versuchsdauer in Stunden, auf der Ordinate die dem gebildeten Hypochlorit und Chlorat entsprechende Menge aktiven Sauerstoffes in Decigrammen resp. die zur Reduktion und zur Sauerstoffentwicklung verbrauchten Anteile der Stromarbeit in Prozenten aufgetragen.

Diese Versuche bestätigen vollständig die oben unter 2 ausgesprochene Erwartung, indem sie zeigen, daß die Kurve für Hypochlorit allmählich bis zu einem Punkte ansteigt, von dem ab sie parallel zur Abscissenachse verläuft und der in der Kälte ungefähr doppelt so hoch liegt wie in der Wärme. Dieser Punkt ist aber auch charakteristisch für sämtliche anderen Kurven. Die Chloratkurve, welche bis dahin nach unten gekrümmt verlief, nimmt von diesem Punkte an eine geradlinig steigende Richtung und die Kurven für Reduktion und Sauerstoffentwicklung sind mit der des Hypochlorits

fast genau in ihrem Verlauf identisch. Der charakteristische Punkt ist in der Kälte nach 4, in der Wärme nach 2 Stunden erreicht.

Neutrale Lösungen von NaCl. 10 bis 18° C.

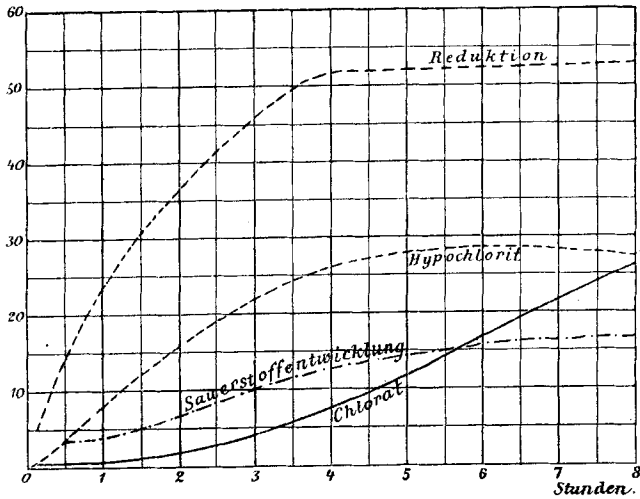


Fig. 1.

Neutrale Lösung von NaCl. 50° C.

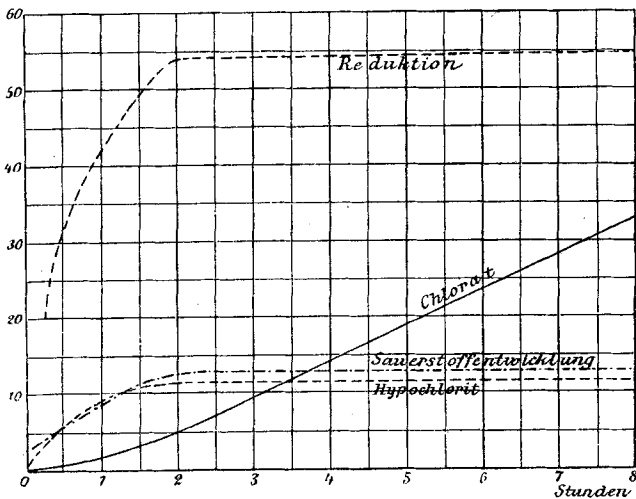


Fig. 2.

HABER¹ erklärt die elektrolytische Bildung des Chlorats in der Weise, daß er annimmt, Cl^- - und OH^- -Ionen vereinigen sich nach ihrer Entladung zu HClO_3 . Die für diese Reaktion nötigen OH^- -Ionen sollen dadurch entstehen, daß der Elektrolyt durch das zu Beginn der Elektrolyse entweichende Chlor alkalisch wird und daß das zunächst entstehende Hypochlorit hydrolytisch gespalten ist.

Die zu Anfang entweichende Chlormenge ist nun aber sehr gering.

Bei einem dem Versuche I analogen Versuche entwich Chlor:

In den ersten	2 Minuten	0.0134 g,
„ „ folgenden	3 „	0.0128 g,
„ „ „	3 „	0.0021 g,
„ „ „	3 „	0.0000 g.
		Sa. 0.0283 g Chlor.

Die durch den Fortgang des Chlors entstandene Menge freien Alkalis berechnet sich danach zu 0.0319 g NaOH für 500 ccm oder der Elektrolyt ist 0.0064% alkalisch geworden. Dieser in anderen Fällen noch erheblich niedriger gefundene Betrag der Alkalität hat zwar offenbar eine Vermehrung der Hydroxylionen im Elektrolyten zur Folge, aber während bereits nach 8 Minuten kein Chlor mehr aus der Zelle entweicht, während also der Höhepunkt der Alkalität weit früher erreicht ist, findet in der Kälte erst nach 1½ Stunden eine merkliche Chloratbildung statt.

Danach ist der erste Teil der HABER'schen Erklärung nicht zutreffend; es bliebe also nur noch die Annahme, daß die hydrolytisch durch das Hypochlorit abgespaltenen OH^- -Ionen in solcher Menge in der Lösung auftreten, daß sie mit gleichzeitig entladenen Chlorionen zu Chlorat zusammentreten könnten. Es sei hervorgehoben, daß diese Deutung ebenfalls mit den bisherigen Versuchen im Einklang stehen würde.

Um sie zu prüfen, wurde der folgende Versuch angestellt. Die Zusammensetzung des Elektrolyten war bei denselben nur insofern von derjenigen in Versuch I verschieden, als gleich zu Beginn so viel freies Alkali hinzugefügt wurde, als bei Versuch I hätte entstehen müssen, wenn 10% des dort entstandenen Hypochlorits hydrolytisch gespalten gewesen wären.

¹ Z. anorg. Chem. 16, 333 und 334.

Versuch 3.

Temperatur 8–12° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 25 g NaCl in 100 ccm + 0.1 % NaOH.

$D_a = 0.075$ Amp./qcm. $D_K = 0.18$ Amp./qcm.

Spannung 4.6 Volt. Stromstärke 4.5 Amp.

Versuchs- dauer Stunden	Hypochlorit, Sauerstoff g	Chlorat, Sauerstoff g
$\frac{1}{4}$	0.384	0.000
$\frac{1}{2}$	0.571	0.019
$\frac{3}{4}$	0.802	0.047
1	1.002	0.168
$1\frac{1}{4}$	1.187	0.170
$1\frac{1}{2}$	1.362	0.184
2	1.550	0.237
4	1.638	1.296
5	1.650	1.606
6	1.662	2.069
7	1.623	2.509

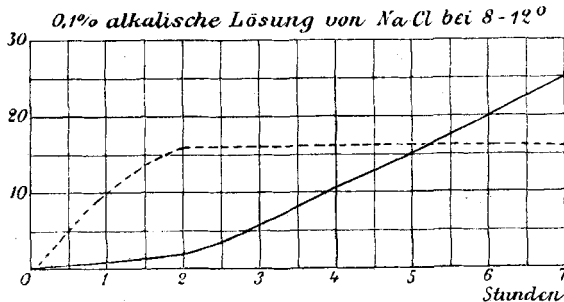


Fig. 3.

Wie man sieht, liegen hier die Verhältnisse wenigstens insofern nicht wesentlich anders wie in neutralen Lösungen, als in den ersten Stunden keine nennenswerte Chloratbildung statt hat. Wollte man daher die zweite der von HABER in Betracht gezogenen Möglichkeiten als bindend erachten, so müßte man annehmen, daß weit über 10% des Hypochlorits hydrolytisch gespalten sei, und das trifft nach einer von BREDIG¹ gemachten Mitteilung nicht zu.

¹ Zeitschr. Elektrochem. 4, 1, 13.

Beweist das Entweichen von Chlor zu Beginn der Elektrolyse schon, daß Chlor in elementarem Zustande an der Anode auftreten muß, so läßt sich noch ein weiteres Argument erbringen, daß dies auch im weiteren Verlauf der Elektrolyse der Fall ist. Giebt man nämlich eine neutrale Chlornatriumlösung in eine Platinschale, die man zugleich als Anode benutzt und in eine Kältemischung setzt, und elektrolysiert man unter Verwendung eines gekühlten Platintiegels als Kathode, so kann man folgendes beobachten. An der Wandung der Schale läßt sich eine gelblich-grüne Belegung erkennen, und mit Fortschreiten dieser Erscheinung steigt die Spannung. Kratzt man mit einem Glasstabe an dem Boden der Schale, so steigen ganze Schollen einer Krystallmasse an das Flüssigkeitsniveau, indem die Spannung gleichzeitig wieder sinkt.

Diese Krystallkrusten verschwinden an der Oberfläche unter starkem Geruch nach Chlor und geben sich als Chlorhydrat zu erkennen.

Selbst bei einem Zusatz von Alkali bis zu 0.3 v. H. kann man diese Bildung von Chlorhydrat beobachten, und es ist dadurch nicht nur ganz einwandfrei erwiesen, daß Chlor in elementarem Zustande an der Anode auftritt, sondern gleichzeitig ersieht man daraus, daß dasselbe dicht an der positiven Elektrode im Überschufs eine Zeit lang verweilt; da aber Chlor aus Hypochlorit unterchlorige Säure in Freiheit setzt, so liefert dieser Versuch gleichzeitig den Beweis, daß die Annahme einer Schicht freier unterchloriger Säure an der Anode gerechtfertigt ist.

Nach der für diese Untersuchungen leitenden Ansicht entsteht die genannte Säure aber auch dadurch, daß ClO -Ionen an der Anode entladen werden und unter Sauerstoffentwicklung HClO bilden. Es gelang mir, für diese Auffassung eine wertvolle Stütze zu finden durch Verfolgung der anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse einer Hypochloritlösung.

Wenn bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung von unterchlorigsaurem Natron die nach Beendigung gefundene Menge Chloratsauerstoff größer ist, als einer eventuellen Zunahme des Gesamtsauerstoffes entspricht, so muß Hypochlorit sekundär in Chlorat verwandelt worden sein. Unter den herrschenden Temperaturverhältnissen kann dies aber nicht anders als durch Vermittelung von freier unterchloriger Säure geschehen. Eine sekundäre Bildung von Chlorat würde also eine Bestätigung der obigen Annahme sein.

Eine Lösung von Hypochlorit, wie man sie für gewöhnlich durch Einleiten von Chlor in Natronlauge erhält, konnte hier keine Verwendung finden, da sie ja für ein Mol. NaClO stets ein Mol. NaCl enthält, und da es hier vor allen Dingen darauf ankam, eine möglichst von Cl^- -Ionen freie Lösung zu haben.

Es mußte deshalb der umständlichere Weg eingeschlagen werden, die Hypochloritlösung durch Neutralisation einer nach BALARD dargestellten Lösung von freier unterchloriger Säure, die durch einen Luftstrom ihres Chlorgehaltes entledigt wurde, mit der berechneten Menge Natronlauge herzustellen. Die letztere wurde, um sie völlig chlorfrei zu bekommen, durch Eintragen von Natrium in Wasser erhalten.

Trotz aller Vorsicht gelang es nicht, jede Chloratbildung und damit verbundene Entstehung von Chlorid auszuschließen. Dieselbe war jedoch sehr gering und beeinträchtigte, wie sich zeigte, die Ergebnisse nicht.

50 ccm einer solchen Lösung, die pro 100 ccm 1.3422 g Hypochlorit- und 0.4226 g Chloratsauerstoff enthielt, wurden der Elektro-

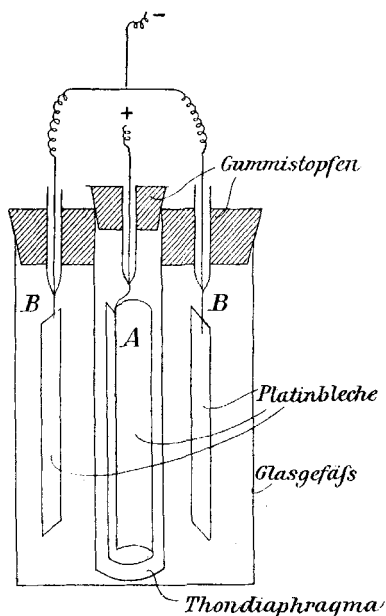


Fig. 4.

lyse in dem in Fig. 4 abgebildeten Apparat unterworfen. Die Anordnung des Versuches geht aus der Zeichnung hervor.

A, der Anodenraum, bestand aus einem Thoncylinder aus PUKALL'scher Masse. Er faßte ca. 60 ccm Flüssigkeit und wurde mit der zu elektrolysierenden Lösung von Hypochlorit beschickt. Ein Diaphragma wurde angewandt, um einen Verlust an Hypochlorit durch Reduktion zu vermeiden.

B, ein Glasgefäß, faßte ungefähr 550 ccm Flüssigkeit und wurde mit 1%iger chlorfreier Natronlauge ziemlich angefüllt. Die Anode bestand aus einem Platinmantel von 20 qcm einseitig wirksamer Oberfläche. Die Kathoden bildeten 2 Platinbleche von je 10 qcm einseitig wirksamer Oberfläche. In den Gummistopfen waren noch außerdem Öffnungen für Gasentnahme und Thermometer vorhanden, die in der Figur nicht gezeichnet sind.

Aus den gasanalytischen Resultaten konnte kein klares Bild gewonnen werden. Wenn im Anfang nämlich die Niveaus in *A* und *B* gleich hoch standen, so trat die schon oft beobachtete Erscheinung auf, daß während der Elektrolyse die Flüssigkeit von *A* nach *B* gedrückt wurde.

Es konnte aus diesem Grunde nur Rücksicht genommen werden auf die vor und nach der Elektrolyse gefundenen Hypochlorit-, Chlorat- und Gesamtsauerstoffmengen. Dieselben wurden nach beendigem Versuch in der zu 1 Liter aufgefüllten Mischung der Anoden- und Kathodenlauge bestimmt. Der Stromverbrauch wurde durch ein Kupfervoltameter gemessen.

Die Stromstärke betrug 1 Amp.

Versuch 4.

Temperatur 15—18° C.

$D_K = D_a = 0.05 \text{ Amp./qcm.}$

Spannung 5.5 Volt. Dauer der Elektrolyse ca. 50 Min.

Aktiver Sauerstoff als	Vor der Elektrolyse	Nach der Elektrolyse	Differenz
	g	g	g
Hypochlorit	0.6710	0.3010	0.3700
Chlorat	0.2114	0.6645	0.4531
Gesamt	0.8824	0.9655	0.0831

Im Voltameter niedergeschlagen 0.995 g Cu = 0.251 g Sauerstoff = 33.1 % Stromausbeute an hinzugekommenem aktiven Sauerstoff.

Die Zunahme des Gesamtsauerstoffes von 0.0831 g bedingt im Sinne der Gleichung $\text{ClO} + 2\text{O} = \text{ClO}_3$ eine Abnahme des Hypochloritsauerstoffes von 0.0416 g; folglich sind verschwunden:

0.0416 g Hypochloritsauerstoff oder 11.2%

durch direkte Oxydation,

0.3284 g oder 88.8%

durch sekundäre Umwandlung.

In der Kathodenlauge konnte nach beendigtem Versuche ein Gehalt an Hypochlorit kaum nachgewiesen werden, so daß ein Verlust durch Reduktion zu vernachlässigen ist.

Dieser Versuch lehrt also, daß thatsächlich die Chloratbildung im wesentlichen nicht durch anodische Oxydation erfolgt, sondern aus dem Hypochloritsauerstoff hervorgeht. Da ein derartiger Übergang auf rein chemischem Wege stets durch Oxydation mittels unterchloriger Säure erfolgt, so muß auch hier diese entstanden sein, und das kann nur der Fall sein durch Entladung von ClO -Ionen.

Es sei hier auf die fundamentale Bedeutung dieses Versuches für die Untersuchungen über die elektrolytische Chloratbildung besonders aufmerksam gemacht, indem er in Übereinstimmung mit dem beobachteten Auftreten von festem Chlorhydrat an gekühlter Anode uns nicht im Zweifel darüber läßt, daß wir es nicht an der Anode mit einer sauren Lösung zu thun haben.

Sehr interessant ist es, daß in geringem Umfange auch eine Vermehrung des aktiven Sauerstoffes durch direkte anodische Oxydation stattfindet. Auf diese soll später eingegangen werden.

Der eben erwähnte Versuch weist noch weiter ganz unzweideutig darauf hin, daß ClO -Ionen leichter entladbar sind als Cl -Ionen.

Da nämlich bei demselben eine Reaktion im Sinne der Gleichung $\text{NaClO} + 2\text{HClO} = \text{NaClO}_3 + 2\text{HCl}$ vor sich geht, so sind stets ClO - und Cl -Ionen gleichzeitig in Lösung und es müßte Chlor entweichen, wenn es neben ClO entladen würde. Dies scheint jedoch erst stattzufinden, wenn die Konzentration der Cl -Ionen eine bestimmte Höhe erreicht und die ClO -Ionen entsprechend abgenommen haben. Denn Chlorgeruch trat erst nach ca. 50 Minuten auf, so daß der Versuch unterbrochen werden mußte.

Wenn man in Erwägung zieht, daß für 3 Atome verschwundenen Hypochloritsauerstoffes 2 Mol. Salzsäure entstehen, so kann man sich aus den obigen Versuchsdaten das Konzentrationsverhältnis von Hypochlorit zu Chlorid in der Lösung in dem Zeitpunkte, bei welchem die Chlorentwicklung eintritt, zu ungefähr $\frac{46}{58}$ berechnen.

Freilich kann die Entstehung von freiem Chlor auch darauf zurückgeführt werden, daß wie stets, wenn wenig Hypochlorit zugegen ist, die Salzsäure mit der unterchlorigen Säure im Sinne der Gleichung $\text{HClO} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ reagiert.

Diese Ergebnisse stützen gleichzeitig die von FOGH und OETTEL gemachte Annahme, die Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse neutraler Chloridlösungen entstamme dem Hypochlorit.

Damit finden denn auch die in Figg. 1 u. 2 gezeichneten Kurven ihre vollständige Deutung. Die Kurve für Sauerstoffentwicklung steigt so lange an, wie diejenige für Hypochlorit, und wenn dessen Konzentration konstant geworden, ist es auch der prozentische Betrag der Sauerstoffentwicklung. Es besteht also zwischen dem Auftreten von Hypochlorit und der Sauerstoffentwicklung vollständige Parallelität ganz ebenso, wie es hinsichtlich der Reduktion ist und sein muß, da an Platinkathoden das Hypochlorit allein von allen Stoffen in der Lösung reduzierbar ist. Daß die Sauerstoffentwicklung in der Wärme einen verhältnismäßig hohen Wert besitzt gegenüber der stark verminderten Hypochloritkonzentration, kann seinen Grund einmal darin haben, daß für sie die Hypochloritkonzentration an der Anode maßgebend ist, welche von der der Gesamtlösung um so mehr verschieden erscheint, je schneller der Übergang von Hypochlorit in Chlorat erfolgt. Dann aber entweicht, wie weiter unten noch näher zu erörtern sein wird, in der Wärme der Sauerstoff, der in der Kälte zur direkten Oxydation verwendet wird.

Aus der Erkenntnis heraus, daß die Entwicklung von Sauerstoff dem Hypochlorit entstammt, erwächst unmittelbar die Folgerung, daß die Sauerstoffentwicklung wachsen muß, wenn man unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen die Reduktion, durch die der Anhäufung von Hypochlorit im Elektrolyten Abbruch gethan wird, vermindert, da dann die Konzentration des Hypochlorits und damit auch der Anteil der ClO^- -Ionenentladung an den anodischen Vorgängen steigt.

Ein solches Mittel, die Reduktion beinahe zu beseitigen, bietet sich dar, wie ich das gezeigt habe, wenn man dem Elektrolyten ein wenig Chromat zusetzt.¹

Wie man aus den folgenden Versuchen ersieht, erreicht dann in der That die Sauerstoffentwicklung das doppelte der früher bei Versuch 1 und 2 beobachteten Werte.

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 5, Nr. 41.

Versuch 5.¹

Temperatur 8—12° C.

Die Flüssigkeit (500 ccm) enthielt 30 g NaCl in 100 ccm + 0.9 K₂CrO₄.

$D_K = 0.18$ Amp./qcm. $D_a = 0.075$ Amp./qcm.

Spannung 4.9—5.4 Volt.

Versuchs- dauer Stunden	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %	Aktiver Sauerstoff als Hypochlorit g in 500 ccm
$\frac{1}{4}$	89.1	4.7	6.2	—
$\frac{1}{2}$	96.0	1.6	2.4	0.53
1	94.7	1.3	4.0	1.07
$1\frac{1}{2}$	—	0.9	—	1.5
2	91.3	0.7	8.0	2.18
4	68.0	0.1	32.0	2.94
6	65.3	1.6	33.1	2.94

Im Voltameter niedergeschlagen 31.11 g Cu = 7.851 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 6.0423 g = 76.9 % Stromausbeute.

Versuch 6.

Temperatur 42—50° C.

Die Flüssigkeit (500 ccm) enthielt 30 g NaCl in 100 ccm. + 0.9 g K₂CrO₄.

$D_K = 0.18$ Amp./qcm. $D_a = 0.075$ Amp./qcm.

Spannung 4.1—4.7 Volt.

Versuchs- dauer Stunden	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %	Aktiver Sauerstoff als Hypochlorit g in 500 ccm
1	83.5	3.8	12.7	0.89
2	77.6	2.4	20.0	1.54
3	69.5	0.8	29.7	1.68
4	71.6	2.1	26.3	—
5	70.5	1.1	28.4	—
6	—	0.8	—	1.86

Im Voltameter niedergeschlagen 34.45 g Cu = 8.694 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 6.4451 g = 74.1 % Stromausbeute.

Wenn es also im allgemeinen für die Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat günstig erscheint, daß an der Anode viel ClO⁻-Ionen entladen werden, so thun diese Versuche dar, daß auch hier

¹ Apparat wie bei Versuch 2.

eine Grenze besteht. Bei der verhältnismäßig leichten Entladbarkeit der ClO -Ionen wird bei einer immer höher steigenden Hypochloritkonzentration die Entladung von Cl -Ionen immer mehr in den Hintergrund treten.

Ganz dieselben Betrachtungen lassen sich anstellen bei einer Erhöhung der kathodischen Stromdichte. Auch hier wird die Reduktion vermindert und es muß — gleiche anodische Stromdichte vorausgesetzt — die Sauerstoffentwicklung dementsprechend wachsen. Diese Verhältnisse finden sich bereits im theoretischen Teil an der Hand der OETTEL'schen Versuche abgehandelt.

Es hat sich somit gezeigt, daß die mitgeteilten Thatsachen der Annahme einer sekundären Chloratbildung in neutraler Lösung in jeder Hinsicht gerecht werden.

Freilich lehrt auch Versuch 4, daß neben der rein chemischen Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat noch ein zweiter Vorgang sich abspielt, der, wie Versuche in alkalischen Lösungen zeigen werden, fast nur unterhalb 50°C . stattfindet und der hier als direkte Oxydation bezeichnet werden soll. Durch diese wurden 33% des der durchgegangenen Strommenge entsprechenden Sauerstoffes als Chloratsauerstoff erhalten. Da jedoch bei der Elektrolyse von Chloridlösungen das Hypochlorit keinesfalls in dem Umfange an der Elektrolyse teilnimmt wie bei diesem Versuche, so muß man annehmen, daß dort die direkte Oxydation nur eine untergeordnete Rolle spielen wird.

Es scheinen somit nach eingehender Betrachtung der Resultate anderer, sowie an der Hand eigenen Versuchsmaterials die Verhältnisse bei der elektrolytischen Bildung von Hypochloriten und Chloraten in neutralen Lösungen geklärt zu sein.

Die Ergebnisse seien im folgenden nochmals kurz zusammengestellt.

1. Chlor wird an der Anode entladen und bildet mit dem von der Kathode kommenden Alkalihydrat Hypochlorit.
2. Das Hypochlorit nimmt bei einer bestimmten, bereits sehr niedrigen Konzentration an den Entladungsvorgängen teil.
3. Dabei entsteht unterchlorige Säure, die ihrerseits Hypochlorit und Alkalichlorid zu Chlorat oxydiert.
4. Nebenher wird in geringem Umfange Hypochlorit in der Kälte durch den an der Anode auftretenden Sauerstoff zu Chlorat oxydiert.

Im Anschluß an diesen Befund wurde schließlic noch zur

Ergänzung der bereits vorhandenen Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur und Stromdichte auf den Verlauf der Alkalichloridelektrolyse noch derjenige der Chloridkonzentration untersucht.

Die Theorie läßt hier voraussagen, daß bei gleicher Stromdichte mit abnehmender Chloridkonzentration die Entladung von ClO^- -Ionen gefördert, mehr HClO an der Anode gebildet, also die Chloratbildung begünstigt wird. Die diese Vorgänge begleitende erhöhte Sauerstoffentwicklung wird aber bei niedriger Temperatur nicht sehr bemerkbar werden, da dann einer verstärkten Teilnahme des Hypochlorits an der Elektrolyse eine Erhöhung der direkten Oxydation und damit ein entsprechender Sauerstoffverbrauch folgen wird. Bei erhöhter Temperatur jedoch, wo eine solche direkte Oxy-

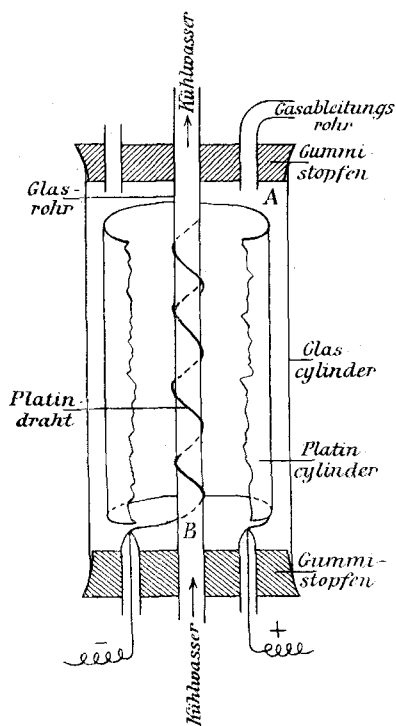


Fig. 5.

dation in den Hintergrund tritt, wird die einer vermehrten Entladung von ClO^- -Ionen entsprechende Erhöhung der Sauerstoffentwicklung bemerkbar werden. In jedem Falle aber muß sich ein

Zurückgehen des Hypochlorits und eine Vermehrung des Chlorats ergeben. Freilich wird, zumal in der Hitze, eine verminderte Chloridkonzentration auch eine Verminderung der oxydierbaren Stoffe bedeuten und dadurch die Hypochloritmenge weniger abnehmen. Da endlich bei einer relativ hohen Chloridkonzentration infolge der verhältnismäßig starken Chlorentladung die Hypochloritkonzentration an der Anode stärker steigt, die Chloridkonzentration schneller sich vermindert als bei anfänglich niedrigerer Chloridkonzentration, so wird die unmittelbar die Anode bespülende Lösung in ihrer Zusammensetzung in beiden Fällen weniger verschieden sein, als die ursprüngliche Konzentration der Lösung vermuten läßt, wenn man allein die vorangehenden Erwägungen berücksichtigt. So ist ein starker Einfluß der Konzentrationsänderung überhaupt kaum zu erwarten. Wie weit ein solcher eintritt, zeigen die folgenden Versuche.

Bei denselben diente zur Aufnahme des Elektrolyten der in Fig. 5 gezeichnete Apparat, der aus der Zeichnung verständlich sein dürfte. Seine Einrichtung bezweckt vor allen Dingen eine gute Kühlung der Anode sowohl wie der Kathode. Der Glaszylinder faßte nach Verschluss mit den beiden Stopfen ca. 120—130 ccm Lösung. Bei den Versuchen in der Kälte wurde der ganze Apparat in Eiswasser getaucht und durch letzteres auch das durch *B* beständig fließende Leitungswasser vorgekühlt. Die Platinanode war als Cylindermantel dicht an den Glaszylinder angelegt und hatte eine einseitig wirksame Oberfläche von 50 qcm. Die Kathode bestand aus einem Platindraht, der um das durch die Mitte gehende Kühlrohr dichtanliegend gewunden war.

Versuch 7.

Die Stromstärke betrug 1 Amp.

Temperatur 50° C.

Die Lösung (100 ccm) enthielt 30 g NaCl.

$D_K = 1.87$ Amp./qcm. $D_a = 0.02$ Amp./qcm.

Spannung 3.35—3.4 Volt.

Versuchs- dauer Stunden	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %
1½	54.6	19.1	26.3
2	53.9	19.7	26.4
3	54.3	19.8	25.9
5	55.2	18.9	25.9
6	52.2	20.9	26.9
7	52.6	20.6	26.8
8	54.5	20.5	25.0

Im Voltameter niedergeschlagen 9.21 g Cu = 2.324 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff als:

Hypochlorit = 0.0985 g.

Chlorat = 1.1677 g.

Sa. = 1.2662 g Gesamtsauerstoff

= 54.8 % Stromausbeute.

Versuch 8.

Die Stromstärke betrug 1 Amp.

$D_K = 1.87$ Amp./qcm. $D_a = 0.02$ Amp./qcm.

Temperatur 50° C.

Die Lösung (100 ccm) enthielt 7 g NaCl.

Spannung 4.0 Volt.

Versuchs- dauer Stunden	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %
1	58.7	15.8	25.5
2	47.5	21.2	31.3
3	49.1	20.0	30.9
5	49.1	20.3	30.6
6	49.3	20.3	30.4
7	48.1	22.7	29.2
8	47.3	23.2	29.5

Im Voltameter niedergeschlagen 10.18 g Cu = 2.57 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff als:

Hypochlorit = 0.112 g.

Chlorat = 1.0642 g.

Sa. = 1.1762 g Gesamtsauerstoff.

= 45.8 % Stromausbeute.

Versuch 9.

Die Stromstärke betrug 1 Amp.

$D_K = 1.87$ Amp./qcm. $D_a = 0.02$ Amp./qcm.

Temperatur 8—12° C.

Die Lösung (100 ccm) enthielt 30 g NaCl.

Spannung 3.9—4.1 Volt.

Versuchs- dauer Stunden	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %
1	70.3	14.9	14.8
3	55.0	22.2	22.8
4	52.3	23.2	24.5
5	52.0	23.5	24.5
6	51.7	23.3	25.0
7	50.8	23.1	26.1
8	50.9	22.9	26.2

Im Voltameter niedergeschlagen 9.1 g Cu = 2.295 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff als:

Hypochlorit = 0.3206 g.

Chlorat = 0.7818 g.

Sa. = 1.1024 g Gesamtsauerstoff.

= 48 % Stromausbeute.

Versuch 10.

Die Stromstärke betrug 1 Amp.

$D_K = 1.87$ Amp./qcm. $D_a = 0.02$ Amp./qcm.

Temperatur 8—12° C.

Die Lösung (100 ccm) enthielt 7 g NaCl.

Spannung 4.8—5 Volt.

Versuchs- dauer Minuten	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %
1	65.0	17.0	18.0
2	55.6	22.9	21.5
3	48.1	25.7	26.2
5	48.6	25.5	25.9
6	47.8	25.7	26.5
7	49.9	24.9	25.2
8	49.5	24.9	25.6

Im Voltameter niedergeschlagen 9.59 g Cu = 2.42 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff als:

Hypochlorit = 0.265 g.

Chlorat = 0.974 g.

Sa. = 1.239 g Gesamtsauerstoff.

= 51.2 % Stromausbeute.

Versuch 11.

Die Stromstärke betrug 4 Amp.

$D_K = 7.48$ Amp./qcm. $D_a = 0.08$ Amp./qcm.

Temperatur 50° C.

Die Lösung (100 ccm) enthielt 28 g NaCl.

Spannung 5.8—6.0 Volt.

Versuchs- dauer Minuten	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %	Aktiver Sauerstoff als Hypochlorit g
10	74.8	10.0	15.2	0.147
20	63.8	13.4	22.8	0.235
30	57.9	15.5	26.6	0.209
45	57.2	16.6	26.2	0.202
60	57.5	16.6	25.9	0.197
90	58.0	16.4	25.6	0.196
120	57.9	16.4	26.5	0.189

Im Voltameter niedergeschlagen 9.72 g Cu = 2.453 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff als:

Hypochlorit = 0.180 g.

Chlorat = 1.2459 g.

Sa. = 1.4259 g Gesamtsauerstoff.

= 58.1 % Stromausbeute.

Versuch 12.

Die Stromstärke betrug 4 Amp.

$D_K = 7.48$ Amp./qcm. $D_a = 0.08$ Amp./qcm.

Temperatur 50° C.

Die Lösung (100 ccm) enthielt 7 g NaCl.

Spannung 7.6 Volt.

Versuchs- dauer Minuten	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %	Aktiver Sauerstoff als Hypochlorit g
10	64.3	11.9	23.8	0.120
20	59.0	16.5	24.5	0.175
30	56.8	18.0	26.2	0.199
45	53.0	19.4	27.6	0.204
60	53.0	18.6	28.4	0.200
90	50.3	19.5	30.2	0.193
120	50.3	18.5	31.2	0.183

Im Voltameter niedergeschlagen 10.23 g Cu = 2.582 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff als:

Hypochlorit = 0.1791 g.

Chlorat = 1.1340 g.

Sa. = 1.3131 g Gesamtsauerstoff.

= 50.9 % Stromausbeute.

Versuch 13.

Die Stromstärke betrug 4 Amp.

$D_K = 7.48$ Amp./qcm. $D_a = 0.08$ Amp./qcm.

Temperatur 8—16° C.

Die Lösung (100 ccm) enthielt 28 g NaCl.

Spannung 7.3 Volt.

Versuchs- dauer Minuten	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %	Aktiver Sauerstoff als Hypochlorit g
10	—	7.6	—	0.164
20	73.2	11.5	15.3	0.301
30	72.7	12.0	15.3	0.381
45	65.1	14.3	20.6	0.471
60	55.6	17.0	27.4	0.504
90	54.2	17.3	28.5	0.499
120	48.9	19.0	32.1	0.490

Im Voltameter niedergeschlagen 9.85 g Cu = 2.486 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff als:

Hypochlorit = 0.4837 g.

Chlorat = 0.9943 g.

Sa. = 1.4780 g Gesamtsauerstoff.

= 59.5 % Stromausbeute.

Versuch 14.

Die Stromstärke betrug 4 Amp.

$D_K = 7.48$ Amp./qcm. $D_a = 0.08$ Amp./qcm.

Temperatur 8—16° C.

Die Lösung (100 ccm) enthielt 7 g NaCl.

Spannung 10.2 Volt.

Versuchs- dauer Minuten	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %	Aktiver Sauerstoff als Hypochlorit g
10	76.9	10.9	13.3	0.154
20	62.9	15.0	22.1	0.238
30	—	—	—	0.288
45	55.7	19.5	24.8	0.329
60	52.9	20.5	26.6	0.335
90	51.5	20.6	27.9	0.347
120	52.4	19.5	28.1	0.334

Im Voltameter niedergeschlagen 10.05 g Cu = 2.536 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff als:

Hypochlorit = 0.3330 g.

Chlorat = 1.0021 g.

Sa. = 1.3351 g Gesamtsauerstoff.

= 52.7 % Stromausbeute.

B. Chloratbildung in schwach saurer Lösung.

Es ist schon betont worden, daß die für die Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen beobachteten Erscheinungen eine Erklärung auch finden könnten durch die HABER'sche Annahme einer hydrolytischen Spaltung des Hypochlorits. Das ist aber nicht mehr der Fall bei den für angesäuerte Lösungen beobachteten Verhältnissen.

Wie schon FÖRSTER hervorgehoben hat, läßt sich die Tatsache, daß ein freie Kohlensäure und Natriumbikarbonat enthaltender Elektrolyt für die Chloratbildung günstiger als ein neutraler ist, mit der Annahme einer besonders hohen Hydroxylkonzentration nicht recht deuten; wohl aber mit Hilfe der Vorstellung, daß dadurch nicht nur unmittelbar an der Anode, sondern auch in größerer Entfernung von derselben unterchlorige Säure entstehen und Chlorat bilden kann.

Da über das auf diesen Vorgängen beruhende Verfahren der Elektrizitätsgesellschaft, vorm. SCHUCKERT & Co.¹ bisher keinerlei nähere Angaben vorliegen, wurde es in der oben erwähnten Weise eingehender untersucht, zum Zwecke, die Richtigkeit der Theorie zu prüfen.

Während der Elektrolyse wurde beständig ein langsamer Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet, der 2 Minuten vor einer jeden Gasentnahme abgestellt wurde. Die Kohlensäure wurde in der Kalipipette absorbiert. Bei der Berechnung der Resultate ist zu beachten, daß für ein entladenes CO_2 1 Volumen $\overline{\text{CO}}_2$ und ein halbes Volumen O entsteht. Die gasanalytischen Zahlen können nur ein ungefähres Bild von dem Verlauf der Elektrolyse geben, da man nicht ganz sicher ist, inwiefern die analysierten Gase auch genau dieselbe Zusammensetzung haben wie die im Zeitpunkte des Versuches bei der elektrolytischen Zersetzung gebildeten. Es stimmen deshalb auch die gasanalytisch ermittelten Stromausbeuten mit den durch das Kupfervoltameter bestimmten nicht gut überein. Immerhin aber sind die gasanalytisch gefundenen Werte, da sie stets in derselben Weise ermittelt wurden, unter sich vergleichbar.

¹ D.R.P. 83536. 89844.

Versuch 15.¹

Temperatur 8—12° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 28 g NaCl in 100 ccm + 4.2 g NaHCO₃ = $\frac{1}{10}$ -n.

$D_K=0.18$ Amp./qcm. $D_a=0.075$ Amp./qcm.

Spannung 4.5—4.6 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	Sauerstoffentwicklung %	Aktiv. Sauerstoff in 500 ccm	
				Hypochlorit g	Chlorat g
$\frac{1}{4}$	—	13.4	—	0.27	0.07
$\frac{1}{2}$	71.6	20.8	7.6	—	—
$\frac{3}{4}$	70.3	25.2	4.5	0.76	0.08
1	67.8	26.5	5.7	0.93	0.20
$1\frac{1}{2}$	57.0	32.0	11.0	1.22	0.38
2	51.5	32.9	15.7	1.47	0.4
$2\frac{1}{2}$	—	—	—	1.47	0.9
3	43.5	40.4	16.1	1.33	1.38
4	58.7	31.0	10.3	1.28	2.14
5	51.9	34.7	14.2	1.42	3.21
7	49.7	34.9	15.3	1.30	4.71
8	50.5	34.1	15.4	—	—

Im Voltameter niedergeschlagen 46.0 g Cu=11.6 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 6.37 g = 54.9 % Stromausbeute.

Versuch 16.

Temperatur 8—12° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 28 g NaCl in 100 ccm + 12.5 g NaHCO₃ = $\frac{1}{10}$ -n.

$D_K=0.18$ Amp./qcm. $D_a=0.075$ Amp./qcm.

Spannung 4.5 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	Sauerstoffentwicklung %	Aktiv. Sauerstoff in 500 ccm	
				Hypochlorit g	Chlorat g
$\frac{1}{4}$	81.7	11.3	6.9	0.25	0.05
$\frac{1}{2}$	75.9	16.3	7.8	0.50	0.07
$\frac{3}{4}$	69.7	21.1	9.2	0.62	0.29
1	—	23.5	—	0.77	0.36
$1\frac{1}{2}$	58.4	27.1	14.5	0.97	0.61
2	53.9	29.8	16.3	1.16	0.72
3	48.2	35.3	16.5	1.33	1.52
4	45.0	39.1	15.9	1.25	2.21

Im Voltameter niedergeschlagen 25.0 g Cu = 6.3 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 3.56 g = 56.5 % Stromausbeute.

¹ Apparat wie bei Versuch 1.

Versuch 17.

Temperatur 50° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 28 g NaCl in 100 ccm + 12.5 g $\text{NaHCO}_3 = \frac{1}{10}\text{-n.}$

$D_K = 0.18$ Amp./qcm. $D_a = 0.075$ Amp./qcm.

Spannung 3.8 Volt.

Versuchs- dauer Stunden	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %	Aktiv. Sauerstoff in 500 ccm als	
				Hypochlorit g	Chlorat g
$\frac{1}{12}$	—	—	—	0.00	0.08
$\frac{1}{4}$	—	—	—	0.06	0.18
$\frac{1}{2}$	57.4	20.7	21.9	0.14	—
$\frac{3}{4}$	54.2	21.5	24.3	0.19	0.46
1	54.4	21.9	23.7	0.23	0.68
$1\frac{1}{2}$	53.4	22.3	24.3	0.23	1.06
2	52.0	23.0	25.0	0.23	2.05
$3\frac{1}{2}$	49.2	23.8	27.0	0.23	3.02
$4\frac{1}{2}$	51.0	23.2	25.8	0.24	3.41
20	50.9	21.2	27.9	—	—
21	51.4	20.8	27.8	0.22	—
22	51.8	19.7	28.5	—	15.20

Im Voltameter niedergeschlagen 115.5 g Cu = 29.1 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 15.11 g = 51.9 % Stromausbeute.

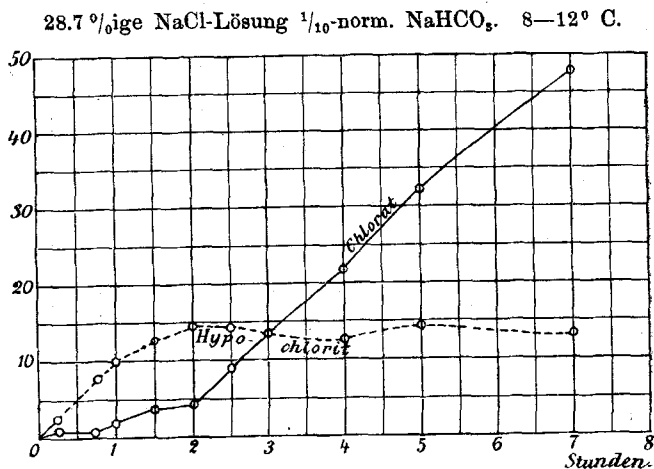


Fig. 6.

28.7 %ige NaCl-Lösung $\frac{3}{10}$ -norm. NaHCO_3 . 8–12° C.

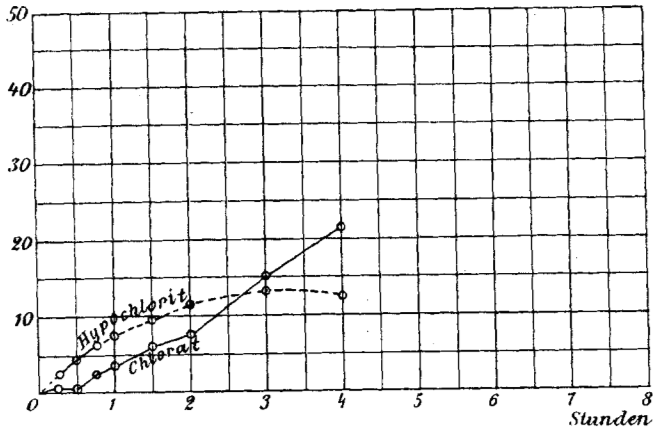


Fig. 7.

31.4 %ige NaCl-Lösung $\frac{3}{10}$ -norm. NaHCO_3 . 50° C.

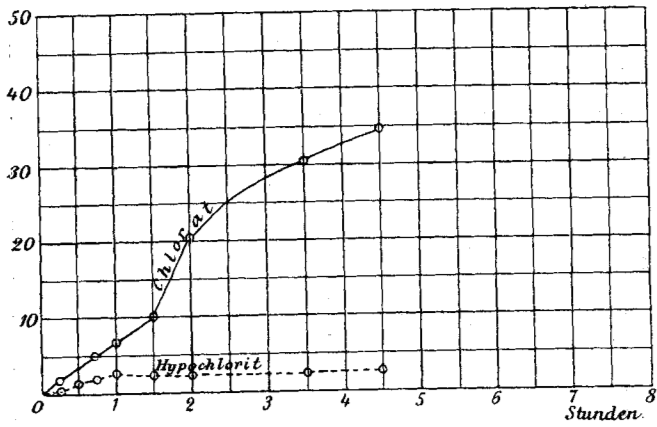


Fig. 8.

Vergleicht man hier die in ein Koordinatensystem eingetragenen Resultate mit den in neutralen Lösungen gefundenen, so beobachtet man in Übereinstimmung mit der Theorie ein bei weitem früheres Überschneiden der Hypochlorit- und Chloratkurven, was gleichbedeutend ist mit einer beschleunigten Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat. Bei 50° C. liegt der Schnittpunkt so früh, daß er der Beobachtung entgeht. Die Mengen Hypochlorit, die sich während der Elektrolyse bei 8—12° C. gebildet haben, sind dementsprechend, wie zu erwarten stand, auch nur halb so groß wie in neutralen Lösungen. Ein vermehrter Zusatz von Bikarbonat ändert bei 8—12° wenig an dem Gesamtbilde; er vermindert ein wenig die Reduktion und steigert die Sauerstoffentwicklung an der Anode, indem an Stelle der verschiedenen Hypochlorit-Ionen diejenigen der Kohlensäure reichlicher treten.

Daß übrigens die Wirkung der Kohlensäure thatsächlich die angegebene ist, davon kann man sich sehr leicht überzeugen, wenn man in eine neutrale Hypochloritlösung Kohlensäure einleitet. In kürzester Zeit ist fast sämtliches Hypochlorit in Chlorat übergeführt.

Es besteht die Möglichkeit, dem Elektrolyten auch dadurch eine ganz schwache Säuerung zu erteilen, daß man ihm eine mäßig dissoziierte Säure nebst ihrem Alkalisalz zusetzt. Hier würde es sich zumal um organische Säuren handeln. Solche werden jedoch, einschließlic der Essigsäure, von dem Hypochlorit zu Kohlensäure oxydiert und die Lösung wird dadurch mit der Zeit neutral werden.

Eine dauernde schwache Säuerung von Chloridlösungen läßt sich nun aber in der Weise erreichen, daß man ihnen beständig kleine Mengen der Basis entzieht. Dies geschieht nach BISCHOFF und FÖRSTER¹ bei der Elektrolyse von Chlorcalciumsalzen, wo sich an der Kathode beständig eine gewisse Menge Kalkhydrat ausscheidet.

Um die hier auftretenden Erscheinungen mit den bisher studierten zu vergleichen, wurden unter den bei den bisherigen Versuchen eingehaltenen Bedingungen auch Versuche mit reinem Chlorcalcium angestellt.

Die Stromstärke betrug 4.5 Amp.

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 4, Heft 20.

Versuch 18.¹

Temperatur 8–12° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 30 g CaCl_2 (wasserfrei) auf 100 ccm.

$D_K = 0.18$ Amp./qcm. $D_a = 0.075$ Amp./qcm.

Spannung zu Beginn 4.8 Volt, dann allmählich ansteigend zu 5.7 Volt.

Versuchs- dauer Stunden	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %	Aktiv. Sauerstoff in 500 ccm als	
				Hypochlorit g	Chlorat g
$\frac{1}{4}$	—	—	—	0.52	0.00
$\frac{1}{2}$	—	—	—	0.80	0.00
$\frac{3}{4}$	—	—	—	1.06	0.00
1	91.5	3.2	6.3	—	—
$1\frac{1}{4}$	—	—	—	1.52	0.25
$1\frac{1}{2}$	—	—	—	1.72	0.46
$1\frac{3}{4}$	—	—	—	1.93	0.76
2	84.9	5.5	9.6	—	—
$2\frac{1}{4}$	—	—	—	2.20	0.93
$2\frac{3}{4}$	—	—	—	2.22	—
3	85.9	3.8	10.3	2.43	1.79
4	85.2	3.5	11.3	2.57	3.25
5	85.5	4.3	10.2	2.13	4.65

Zu Beginn der Elektrolyse entwich Chlor.

Im Voltameter niedergeschlagen 27.0 g Cu = 6.82 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 6.15 g = 84.2 % Stromausbeute.

Versuch 19.

Temperatur 50° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 30 g CaCl_2 (wasserfrei) auf 100 ccm.

$D_K = 0.18$ Amp./qcm. $D_a = 0.075$ Amp./qcm.

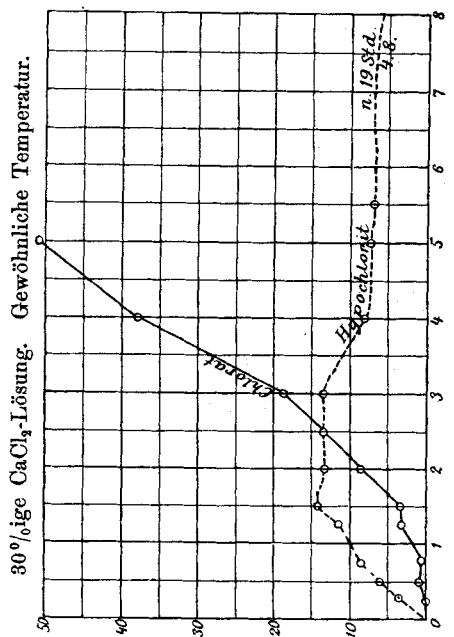
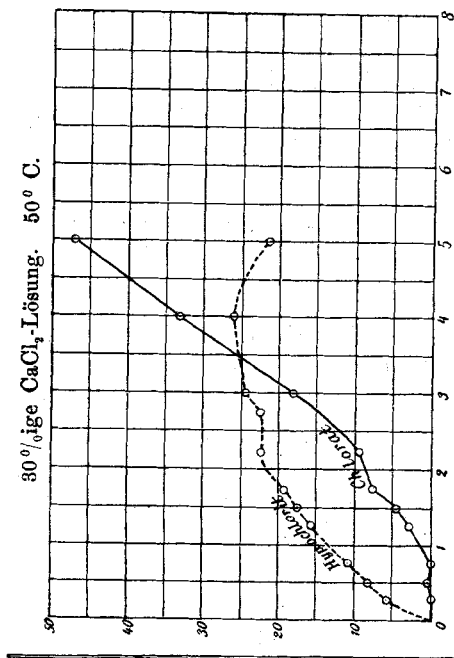
Spannung zu Beginn 4.5 Volt, dann während der Elektrolyse schwankend zwischen 5 und 6 Volt.

Versuchs- dauer Stunden	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %	Aktiv. Sauerstoff in 500 ccm als	
				Hypochlorit g	Chlorat g
$\frac{1}{4}$	87.6	7.9	4.5	0.38	0.02
$\frac{1}{2}$	—	—	—	0.59	0.09
$\frac{3}{4}$	—	—	—	0.83	0.05
1	80.2	10.6	9.2	—	—
$1\frac{1}{4}$	—	—	—	1.15	0.33
$1\frac{1}{2}$	—	—	—	1.42	0.33
2	71.7	11.5	16.8	1.36	0.89
$2\frac{1}{2}$	—	—	—	1.37	—
3	74.3	8.7	17.0	1.34	1.87
4	82.6	6.5	10.9	0.89	—
5	87.5	4.4	8.2	0.79	4.21
$5\frac{1}{2}$	—	—	—	0.72	—
$19\frac{3}{4}$	94.1	0.5	5.4	0.48	—

Im Voltameter niedergeschlagen 109.5 g Cu = 27.6 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt 24.09 g wirksamen Sauerstoff = 87.3 % Stromausbeute.

Bereits nach 5 Stunden entweicht in geringer Menge Chlor. Deshalb erscheint die bei der Gasanalyse gefundene Zahl für die Stromausbeute ein wenig zu hoch, die bei der Titration gefundene zu niedrig.

¹ Apparat wie bei Versuch 1.



Dazu gehörige Reduktion und Sauerstoffentwicklung.

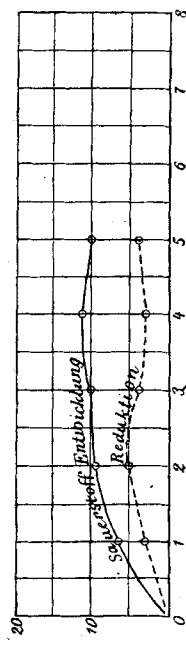


Fig. 9.

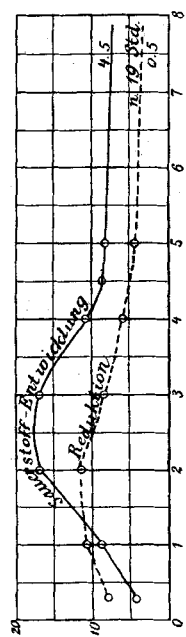


Fig. 10.

Diese Versuche, welche die von BISCHOFF und FÖRSTER gefundenen Thatsachen bestätigen, zeigen, daß trotzdem das Hypochlorit kaum der Reduktion unterliegt, seine Konzentration anfangs zwar etwa dieselbe Höhe erreicht wie bei den bisherigen Versuchen, nach einiger Zeit aber wieder sinkt und bei einem niedrigeren Betrage konstant wird.

Diese Erscheinung findet ihre Erklärung darin, daß mit dauernder Elektrolyse mehr und mehr Kalkhydrat sich ausscheidet und man es thatsächlich mit einer Lösung zu thun hat, die mehr und mehr sauer wird. Die Säure aber bewirkt einmal einen schnelleren Übergang des Hypochlorits in Chlorat, indem auch in Schichten, die der Anode ferner liegen, freie unterchlorige Säure auftritt; andererseits kann aber auch die bei der Bethätigung des letzteren auftretende Salzsäure mit noch vorhandenen Hypochlorit im Sinne der Gleichung $\text{HClO} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ freies Chlor geben. Deshalb beobachtet man auch, daß der bei länger fortgesetztem Versuche beobachtete Rückgang der Hypochloritkonzentration stets mit einem Entweichen kleiner Mengen gasförmigen Chlors Hand in Hand geht. Mit fallender Hypochloritkonzentration sinken nun auch Reduktion und Sauerstoffentwicklung, und gerade diese Kurven bestätigen aufs beste wieder den engen Zusammenhang zwischen Hypochloritkonzentration und Sauerstoffentwicklung.

Auf die Entstehung eines die Reduktion des Hypochlorits beeinträchtigenden Kalkdiaphragmas dürfte auch wohl die Wirksamkeit des von KELLNER¹ angewandten Zusatzes von Kalkhydrat zurückzuführen sein. Auch dieses Verfahren wurde in der wiederholt erwähnten Weise einer genauen Prüfung unterzogen.

Die in der Patentvorschrift als wesentlich gekennzeichnete Bewegung des Elektrolyten wurde bei den folgenden Versuchen durch einen Strom von Wasserstoffgas bewerkstelligt, der 2 Minuten vor der Entnahme der Gasproben abgestellt wurde.

Die Stromstärke betrug 4.5 Amp.

¹ D.R.P. 90060.

Versuch 20.¹

Temperatur 8—12° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 30 g NaCl in 100 ccm

+ 2 % Ca(OH)₂.

$D_K = 0.18$ Amp./qcm. $D_a = 0.075$ Amp./qcm.

Spannung 4.5—5.3 Volt.

Versuchs- dauer Stunden	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %	Aktiv. Sauerstoff in 500 ccm	
				Hypochlorit g	Chlorat g
1/4	—	—	—	0.26	0.00
1/2	76.5	20.8	2.7	—	—
3/4	—	—	—	0.63	0.00
1	67.4	27.7	4.9	—	—
1 1/4	—	—	—	1.24	0.08
3 1/2	46.4	43.1	11.5	2.45	0.79
4 1/2	—	40.8	—	2.52	1.30
5 1/4	—	—	—	2.54	—
7 1/2	42.3	40.8	17.0	2.65	2.97

Im Voltameter niedergeschlagen 42.15 g Cu = 10.64 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 5.542 g = 52 % Stromausbeute.

Versuch 21.

Temperatur 50° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 30 g NaCl in 100 ccm

+ 2 % Ca(OH)₂.

$D_K = 0.18$ Amp./qcm. $D_a = 0.075$ Amp./qcm.

Spannung 3.75—4.25 Volt.

Versuchs- dauer Stunden	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %	Aktiv. Sauerstoff in 500 ccm	
				Hypochlorit g	Chlorat g
1/4	—	—	—	0.18	0.00
1/2	67.1	26.5	6.4	—	—
3/4	—	—	—	0.39	0.31
1	59.7	31.2	9.1	—	—
1 1/2	—	—	—	1.06	0.33
2	53.7	31.6	14.7	1.27	0.48
4	47.8	29.4	22.8	1.45	1.52
5	50.6	29.1	20.3	1.54	2.32
5 3/4	—	—	—	1.54	2.74

Im Voltameter niedergeschlagen 31.47 g Cu = 7.94 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 4.297 g = 54.1 % Stromausbeute.

¹ Apparat wie bei Versuch 1.

In der That hat man hier die gesteigerte Ausbeute dem Kalk zu verdanken, nicht aber wie KELLNER angiebt, wegen der Fähigkeit desselben, dem Elektrolyten eine geringe Alkalität zu erteilen, sondern in erster Linie deshalb, weil er sich an der Kathode abscheidet und dort vor Reduktion schützt. Wenn thatsächlich die durch den Kalkzusatz bedingte geringe Alkalität einen merkbaren Einfluß auf die Verhältnisse gegenüber neutralen Chloridlösungen ausübte, dann könnte, wie die später folgenden Versuche in alkalischen Lösungen darthun werden, die Hypochloritkonzentration in Versuch 21 nicht gröfser sein, als sie bei Versuch 2 beobachtet wurde.

Soll man überhaupt nach der Vorschrift des KELLNER'schen Patentes zu einigermafsen annehmbaren Resultaten gelangen, dann wird es nötig sein, in gewissen Zeitabständen frischen Kalk zuzusetzen. Denn der Kalk, der sich an der Kathode absetzt, bröckelt ab und befindet sich in einer so schwer löslichen Form, dafs auch ein fleifsiges Umrühren wenig oder nichts zu seiner Lösung beiträgt.

Für die Richtigkeit der entwickelten Ansicht ist nun ferner beweisend nicht nur der Wert der Sauerstoffentwicklung, der immer ansteigt, wenn man die Reduktion vermindert — er ließe sich auch durch die geringe Alkalität erklären —, sondern vor allen Dingen der Umstand, dafs man zu demselben Ziele gelangt, ja dafs man weit bessere Ausbeuten erreicht, wenn man dem Elektrolyten anstatt Calciumhydrat Calciumchlorid zusetzt. Dieses wirkt besonders dadurch der Chloratbildung günstig, dafs es als leicht lösliches Salz gestattet, die Konzentration der Calciumionen in der Lösung so zu vermehren, dafs sie reichlicher als bei Zusatz des schwer löslichen Kalkhydrats an den kathodischen Entladungsvorgängen teilnehmen und dadurch die Abscheidung des Kalkdiaphragmas erleichtern.

Allerdings würde auch hier durch den in unlöslicher Form ausfallenden Kalk der Elektrolyt allmählich an Calciumionen verarmen, während gleichzeitig an der Anode freies Chlor auftritt,¹ aber dem läfst sich leicht durch einen Kunstgriff, den schon FOGH² anwendete, abhelfen, indem man den Elektroden eine horizontale Lage giebt und zwar so, dafs sich die Anode unter der Kathode auf dem Boden der Zersetzungszelle befindet. Der von der Kathode

¹ Vergl. OETTEL, *Zeitschr. Elektrochem.* 5, 1.

² Inaugural-Dissertation, Jena 1889 (Druck von B. G. TEUBNER, Dresden).

abbröckelnde Kalk fällt dann auf die Anode und verhindert so, indem er selbst sich wieder löst, einen zu starken Überschufs an freiem Chlor.

Durch Umrühren beugt man hier zweckmäfsig einer übermäfsigen Anhäufung von Hypochlorit an der Anode vor.

Wie hoch man in der angedeuteten Weise die Ausbeute treiben kann, soll der folgende Versuch zeigen.

Es diene zu demselben der in Fig. 11 gezeichnete Apparat, der ohne weiteres verständlich sein dürfte.

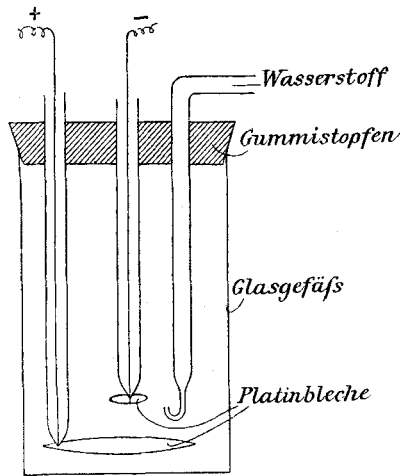


Fig. 11.

In der Figur ist eine zur Gasentnahme in den Stopfen eingesetzte Röhre nicht gezeichnet. Die Zelle faßte ca. 550 ccm Flüssigkeit. Die Anode bestand aus einem muldenförmigen Platinblech mit ca. 30 qcm einseitig wirksamer Oberfläche, die Kathode aus einem runden Platinblech, mit ca. 7 qcm einseitiger Oberfläche. Beide Elektroden waren horizontal und parallel zu einander in 2 cm Entfernung angebracht.

Die Durchmischung der Flüssigkeit geschah durch einen langsamen Wasserstoffstrom.

Versuch 22.

Temperatur 50° C.

Die Lösung (500 ccm) enthielt 30 g NaCl in 100 ccm + 5 g CaCl₂ + 6 aq.

$D_K=0.64$ Amp./qcm. $D_a=0.15$ Amp./qcm.

Spannung 5.5—6.0 Volt.

Versuchs- dauer Stunden	Strom- ausbeute %	Reduktion %	Sauerstoff- entwicklung %
$\frac{1}{4}$	89.9	8.7	1.4
1	78.5	13.8	8.7
$1\frac{1}{2}$	78.1	13.8	8.1
3	80.3	12.8	6.9
18	86.0	9.3	4.7
20	84.4	11.1	4.5

Im Voltameter niedergeschlagen 97.6 g Cu = 24.6 g Sauerstoff. Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 20.88 g = 84.8 % Stromausbeute.

Ob diesem Verfahren eine technische Bedeutung beizumessen ist, ist sehr zweifelhaft. Als ungünstig tritt der Umstand in den Vordergrund, daß man die Anode, die aus Platin gefertigt sein muß, nur einseitig ausnutzen kann. Man würde also auf eine bestimmte Zahl von Zersetzungszellen doppelt soviel Platin verwenden müssen, wie bei vertikal gestellten Elektroden.

Außerdem dürfte es beim Übersetzen in den Grofsbetrieb einige Schwierigkeiten bereiten, eine geeignete Zuleitung bez. eine passende Isolierung für die am Boden der Zelle anzubringende Elektrode zu finden.

Man kann aber den Vorteil, den ein Chlorcalciumzusatz bietet, noch einfacher dadurch sich zu Nutze machen, daß man ohne Vergrößerung der Elektroden und ohne die Stromstärke zu verändern, ein möglichst großes Lösungsvolumen anwendet. Bewegt man dabei den Elektrolyten fleißig, so wird der Sättigungspunkt der Flüssigkeit für Chlor einerseits später erreicht und andererseits findet das in schwer löslicher Form abgeschiedene Kalkhydrat doch Gelegenheit, sich wieder zu lösen, da es auf größerem Raum mit Chlor und unterchloriger Säure zusammentreffen kann.

3 Liter einer Lösung, welche 25 g Chlornatrium und 2.5 g Chlorcalcium in 100 ccm enthielt, wurden bei 45—50° C. mit 5 Amp. [$D_K=0.18$ $D_a=0.075$ Amp./qcm] 6 Tage und 6 Nächte elektrolysiert, während sie durch ein MYLIUS-FROMM'sches Rührwerk bewegt wurden.

Versuch 23.

Die Stromausbeuten betrugen:

Nach	24 Stunden	80 %
48	„	79 „
96	„	74 „
120	„	72 „
144	„	70 „

Die Spannung belief sich auf 5.2—5.4 Volt, war also verhältnismässig beträchtlich.

Aus diesem Versuch folgt für die Technik, dass für die elektrolytische Chloraterzeugung das Zusammenwirken von vier Faktoren wichtig ist:

1. Vermeidung der Reduktion,
2. schwache Säuerung und
3. grosses Lösungsvolumen, um diese wirksam werden zu lassen.
4. Wahl der Temperatur über 30° C., um die sekundäre Reaktion zu beschleunigen, an Spannung zu sparen und Perchloratbildung zu vermeiden.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass unter Beobachtung des oben angeführten Gesichtspunktes der schwachen Säuerung die Gewinnung von Chlorat durch Elektrolyse chromathaltiger Chloridlösungen einer nutzbringenderen Verwendung fähig erscheint, wenn man während der Elektrolyse einen schwachen Strom von Kohlensäure durch den Elektrolyten leitet. Es gelang bei einem in der angedeuteten Weise durchgeführten Versuche eine dauernde Ausbeute von 71% zu erzielen, die sich möglicherweise durch zweckmässige Anordnung noch steigern lässt.

II. Elektrolyse von Alkalichloridlösungen unter Zusatz von Alkalihydraten.

Die Erscheinungen bei der Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen sind im ersten Abschnitte so weit geklärt, dass nunmehr auch der zweiten, eingangs aufgeworfenen Frage näher getreten werden kann, ob die sowohl in saurer wie in neutraler und alkalischer Lösung beobachtete elektrolytische Chloratbildung ihrer Natur nach

ein und derselbe Vorgang ist oder ob verschiedene, durch die wechselnden Bedingungen bald mehr, bald weniger begünstigte Vorgänge hier im Spiele sind.

A. Allgemeines Gepräge des Einflusses eines Alkalizusatzes auf die Elektrolyse von Alkalichloridlösungen.

Über den Einfluß, welchen ein wechselnder Zusatz freien Alkalihydrats auf die Elektrolyse von Alkalichloridlösungen ausübt, liegen zwei Experimentaluntersuchungen vor, die eine von OETTEL,¹ die andere von WOHLWILL.² Das wichtigste Ergebnis der ersteren, welches ganz besonders geeignet erscheint, die fraglichen Vorgänge zu kennzeichnen, darf darin erblickt werden, daß eine Lösung von Chlorkalium (20 g in 100 ccm Wasser) nach Zusatz von 0.3 g KOH auf 100 ccm bei der Elektrolyse sich nicht wesentlich anders verhält, als eine neutrale, während bei einer Erhöhung des Alkaligehaltes auf 1 g KOH auf 100 ccm der Hypochloritgehalt der Lösung schon sehr stark zurücktritt und bei 2 g KOH auf 100 ccm so gering ist, daß von Anfang an das Chlorat als nahezu einziges Produkt der Elektrolyse bezeichnet werden kann.

Macht man zunächst die Annahme, daß auch in alkalischer Lösung ebenso wie in neutraler das Chlorat wesentlich durch sekundäre Umwandlung anfänglich gebildeten Hypochlorits entstanden ist, so könnten die eben citierten Beobachtungen OETTEL's auf folgendem Wege eine Deutung finden.

Zu Beginn der Elektrolyse wird Hydroxyl neben Chlor entladen; letzteres tritt aber alsbald mit benachbartem Hydroxyl in Wechselwirkung unter Bildung von Hypochlorit. Dieses Salz wird in um so größerer Konzentration an der Anode auftreten, je höher der Alkaligehalt der Lösung ist. Um so lebhafter wird es aber auch an der Elektrolyse teilnehmen und unterchlorige Säure bilden, die dann auf verhältnismäßig konzentriertes Hypochlorit trifft und dieses weitgehend in Chlorat verwandeln kann, bevor es aus der nächsten Nähe der Anode sich entfernt und sich in der ganzen Flüssigkeit verteilt. Es wird also auf Kosten von Hypochlorit mit zunehmender Alkalität der Lösung die Chloratbildung in immer größerem Umfange vor sich gehen.

¹ a. a. O.

² *Zeitschr. Elektrochem.* 5, Heft 5.

Der im ersten Teile angeführte Versuch 3 zeigte, daß beim Übergang von einer neutralen zu einer 0.1% Natronhydrat enthaltenden Natriumchloridlösung eine Abnahme des schließlich konstanten Hypochloritgehaltes und eine schnellere Zunahme des Chlorats stattfand. Bei weiterem Steigern der Alkalität auf 0.3 g NaOH in 100 ccm einer konzentrierten Chlornatriumlösung wurde an gekühlter Anode ebenso wie in neutraler Lösung bei einer Stromdichte von $D_a = 0.04$ Amp./qcm das Auftreten von festem Chlorhydrat beobachtet; es war also auch in diesem Falle in unmittelbarer Nähe der Anode kein freies Alkali mehr anzunehmen.

Danach darf man bei so geringem Alkaligehalt des Elektrolyten ohne weiteres zu einer ähnlichen Deutung der Erscheinungen greifen wie für neutrale Lösungen.

Von vornherein nicht ohne Bedenken aber wird eine solche einheitliche Auffassung, wenn man sie auch auf stärker alkalische Chloridlösungen ausdehnen will, die in Bezug auf freies Alkali einhalb bis doppelt normal sind.

Es erscheint fraglich, ob es erlaubt ist, anzunehmen, daß, selbst wenn unterchlorige Säure an der Anode entsteht, diese eine genügende Zeit in freiem Zustande bleibt, um ihre oxydierende Wirkung ausüben zu können, bevor sie von dem Alkali der Lösung neutralisiert wird. Hierüber sollen die folgenden Versuche Aufschluß geben, bei denen wie bei Versuch 4 eine ähnlich konzentrierte Lösung von Natriumhypochlorit in einer besonderen Anodenzelle der Elektrolyse unterworfen wurde, nur mit dem Unterschiede, daß die Lösung hier alkalisch und zwar in Bezug auf freies Natronhydrat normal war. Um diese Alkalität während der Elektrolyse annähernd auf derselben Stärke zu erhalten, wurden von Zeit zu Zeit kleine Mengen Alkali zum Ersatz des verschwundenen hinzugefügt.

Es wurde bei zwei Temperaturen, bei 15—18° und bei 55° gearbeitet, da OETTEL¹ sehr interessante Einflüsse der Temperatur bei seinen Untersuchungen in alkalischer Lösung beobachtet hatte.

Die anodische Stromdichte betrug bei Versuch 24 und 25 0.05 Amp./qcm, bei Versuch 26 0.16 Amp./qcm, so daß bei letzterem der Anodenraum von innen heraus gekühlt werden mußte.

¹ a. a. O.

Versuch 24.

Die Stromstärke betrug 1 Amp. Temperatur 15—18° C.

Die Lösung der Anodenthonzelle (50 ccm) enthielt:

wirksamen Sauerstoff als Hypochlorit 0.598 g } + 4% NaOH.
 " " " Chlorat 0.035 " }

$D_K = 0.05$ Amp./qcm. $D_a = 0.05$ Amp./qcm.

Spannung 4.4—4.6 Volt. Dauer der Elektrolyse 60 Min.

Aktiver Sauerstoff als	Vor der Elektrolyse g	Nach der Elektrolyse g	Differenz g
Hypochlorit	0.598	0.444	0.154
Chlorat	0.035	0.303	0.268
Gesamt	0.633	0.747	0.114

Im Voltameter niedergeschlagen 1.156 g Cu = 0.2917 g Sauerstoff = 39.3%
 Stromausbeute an hinzugekommenem aktiven Sauerstoff.

Die Zunahme des Gesamtsauerstoffes von 0.11487 g bedingt
 gemäß der Gleichung $\bar{\text{ClO}} + 2\text{O} = \bar{\text{ClO}}_3$ eine Abnahme des Hypo-
 chloritsauerstoffes von 0.05743 g; folglich sind verschwunden

0.05743 g Hypochloritsauerstoff oder 37.3%

durch direkte Oxydation,

0.09666 g oder 62.7%

durch sekundäre Umwandlung.

Versuch 25.

Die Stromstärke betrug 1 Amp. Temperatur 55° C.

Die Lösung in der Anodenthonzelle (50 ccm) enthielt:

wirksamen Sauerstoff als Hypochlorit 0.538 g } + 4% NaOH.
 " " " Chlorat 0.012 " }

$D_K = 0.05$ Amp./qcm. $D_a = 0.05$ Amp./qcm.

Spannung 3.1—3.3 Volt. Dauer der Elektrolyse 45 Min.

Aktiver Sauerstoff als	Vor der Elektrolyse g	Nach der Elektrolyse g	Differenz g
Hypochlorit	0.538	0.384	0.154
Chlorat	0.012	0.177	0.165
Gesamt	0.550	0.561	0.011

Im Voltameter niedergeschlagen 0.91 g Cu = 0.2297 g Sauerstoff = 4.8%
 Stromausbeute an hinzugekommenem aktiven Sauerstoff.

Die Zunahme des Gesamtsauerstoffes von 0.011 g bedingt eine Abnahme des Hypochloritsauerstoffes von 0.0055 g; folglich sind verschwunden

0.0055 g Hypochloritsauerstoff oder 3.6%
durch direkte Oxydation,

0.1485 g oder 96.4%
durch sekundäre Umwandlung.

Versuch 26.

Die Stromstärke betrug 1 Amp. Temperatur 15—18° C.
Die Lösung im Anodenraum (50 cem) enthielt:
wirksamen Sauerstoff als Hypochlorit 0.580 g }
" Chlorat 0.005 " } + 4% NaOH.
" $D_K=0.05$ Amp./qcm. $D_a=0.16$ Amp./qcm.
Spannung 5.5 Volt. Dauer der Elektrolyse 45 Min.

Aktiver Sauerstoff als	Vor der Elektrolyse g	Nach der Elektrolyse g	Differenz g
Hypochlorit	0.580	0.424	0.156
Chlorat	0.005	0.232	0.227
Gesamt	0.585	0.656	0.071

Im Voltameter niedergeschlagen 0.88 g Cu = 0.22138 g Sauerstoff = 32.3%
Stromausbeute an hinzugekommenem aktiven Sauerstoff.

Die Zunahme des Gesamtsauerstoffes von 0.0716 g bedingt eine Abnahme des Hypochloritsauerstoffes von 0.0358 g.

Mithin sind durch direkte Oxydation verschwunden

0.0358 g Hypochloritsauerstoff oder 23%
durch sekundäre Oxydation

0.1202 g oder 77%.

Zum Vergleich seien die Ergebnisse der mit gleicher Stromdichte vorgenommenen Versuche 4, 24 und 25 in der folgenden Übersicht zusammengestellt.

Übersicht 1.

Auf 100 Teile ursprünglichen Hypochloritsauerstoffs waren nach einstündiger Elektrolyse	In neutraler Lösung bei 18°	In $\frac{1}{1}$ -normal- alkalischer Lösung bei	
		18°	55°
Als Hypochloritsauerstoff noch vorhanden . .	44.9	74.3	38.1
In Chloratsauerstoff übergegangen	55.1	25.7	61.9
Durch primäre Oxydation hinzugekommen . .	12.4	19.2	2.8

Die Versuche 24, 25 und 26 bringen das interessante Ergebnis, daß selbst bei Gegenwart reichlichen Alkalis Hypochlorit anodisch auf sekundärem Wege Chlorat bilden kann, daß also selbst in normal alkalischen Lösungen freie unterchlorige Säure an der Anode in erheblichem Umfange ihre oxydierende Wirkung entfalten kann, ehe sie der Neutralisation unterliegt.

Bei 55° ist die Geschwindigkeit der sekundären Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat so groß, daß diese Bethätigung der freien unterchlorigen Säure noch einen größeren Umfang annimmt, als in neutralen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur.

Eine Erhöhung der Stromdichte auf das Dreifache übt auf diese sekundäre Chloratbildung nur eine geringfügige Änderung aus in dem Sinne, daß dadurch das Auftreten freier unterchloriger Säure in größerer Konzentration unmittelbar an der Anode hervorgerufen wird.

Wie zu erwarten stand, tritt hier ebenso wie in neutraler Hypochloritlösung eine direkte Oxydation des Hypochlorits ein, welche bei gewöhnlicher Temperatur sogar hier stärker ist als dort. Ob dies aber auf einer besonderen Wirkung des Alkalis beruht, oder aber darauf, daß in alkalischer Lösung mehr Hypochlorit erhalten bleibt und deshalb auch reichlicher von anodischem Sauerstoff oxydiert werden kann, muß dahingestellt bleiben. Jedenfalls wird durch erhöhte Temperatur diese direkte Oxydation stark in den Hintergrund gedrängt.

Diese Versuche weisen auf das hin, was wir bei der Elektrolyse alkalischer Chloridlösungen zu erwarten haben, wenn wir annehmen, daß bei ihnen das Chlorat im wesentlichen sekundär aus dem Hypochlorit sich bildet.

Einmal müßte bei stärkerem Alkaligehalt das in schwächer alkalischen Lösungen verschwindende Hypochlorit wieder gegenüber dem Chlorat hervortreten und dann müßte bei gleichem Alkaligehalt wie in neutralen Lösungen mit steigender Temperatur der Hypochloritgehalt sinken.

Diese beiden Punkte waren experimentell zu prüfen durch Untersuchung der Hypochlorit- und Chloratmengen, die bei gegebener Stromdichte entstehen, wenn 1. der Alkaligehalt und 2. die Temperatur geändert wird.

Die entsprechenden Versuche OETTEL's gaben keine genügende Antwort auf die beregte Frage, so daß eigene Versuche nötig waren.

Bei denselben wurde besonders Wert darauf gelegt, die an der Anode herrschende Temperatur genau regulieren und die kathodische Reduktion auf ein Minimum einschränken zu können. Daher wurde folgende Versuchsanordnung gewählt.

Als Anode diente eine große Platinschale, die bei den Versuchen in der Kälte in eine Mischung von Eis und Kochsalz gesetzt und mit dem Elektrolyten gefüllt wurde. Als Kathode wurde ein Platintiegel verwendet, der nur mit seinem Boden in die Flüssigkeit eintauchte und, wie aus der Zeichnung ersichtlich, so eingerichtet war, daß er mit Leitungswasser, das durch die Kältemischung temperiert war, gekühlt werden konnte. Die Temperatur des Elektrolyten kann bei dieser Anordnung selbst bei hohen Stromdichten lange Zeit unter 8° C. gehalten werden.

Zur Elektrolyse kamen 200 ccm Lösung, die eine Oberfläche der Platinschale von rund 100 qcm bespülten. Der Boden des Platintiegels hatte eine Oberfläche von ca. 3.5 qcm. Die Stromstärke betrug 4 Ampère. Sollte bei einer erheblich über 0° liegenden Temperatur gearbeitet werden, so wurde die Schale in ein Wasserbad von der gewünschten Temperatur eingesetzt und der Platintiegel leer gelassen.

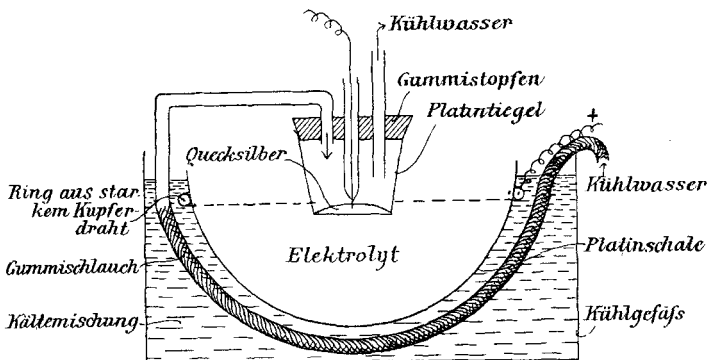


Fig. 12.

Versuch 27.

Die Stromstärke betrug 4 Amp. Temperatur 6—8°.

Die Lösung (200 cem) enthielt:

20 g NaCl in 100 cem.

$D_K = 1.14$ Amp./qcm. $D_a = 0.04$ Amp./qcm.

Spannung 9.5—10 Volt. Dauer der Elektrolyse 60 Min.

NaOH in 100 cem g	Aktiver Sauerstoff als		Im Voltameter nieder- geschlagen Cu g	Dem Cu ent- sprechender Sauerstoff g	Strom- ausbeute %
	Hypochlorit g	Chlorat g			
0	0.6860	0.1440	4.52	1.137	73.0
0.3	0.5616	0.2384	4.36	1.097	72.9
1	0.0888	0.6720	4.62	1.166	65.3
1.5	0.0084	0.7036	4.66	1.172	60.8
2	0.0034	0.6290	4.61	1.163	57.0
4	0.0028	0.5530	4.83	1.219	45.6

Einfluß der Alkalität bei 1stündiger Elektrolyse einer Lösung
von 20 g NaCl in 100 cem bei 0 bis 5° C.

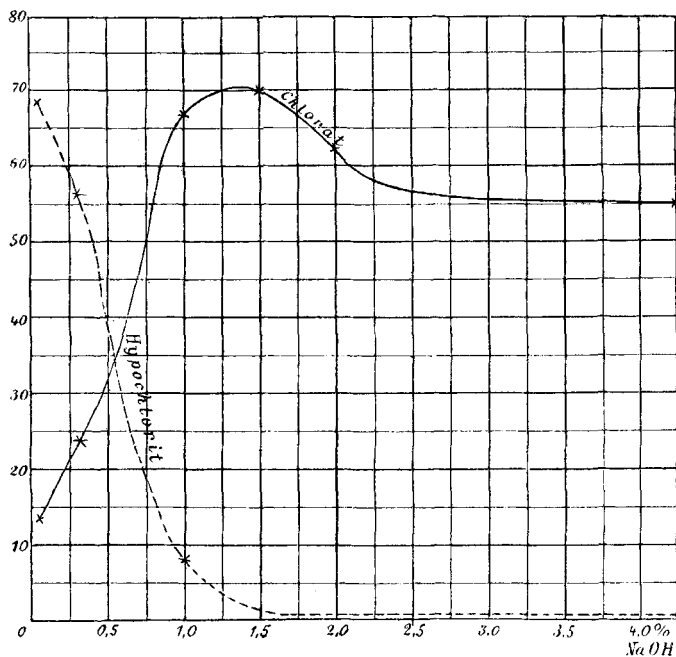


Fig. 13.

Versuch 28.

Die Stromstärke betrug 4 Amp.

Die Lösung (200 ccm) enthielt:

20 g NaCl in 100 ccm + 4% NaOH.

$D_K = 1.14$ Amp./qcm. $D_a = 0.04$ Amp./qcm.

Dauer einer jeden Elektrolyse 60 Min.

Temperatur ° C.	Aktiver Sauerstoff als		Im Voltmeter nieder- geschlagen Cu g	Dem Cu ent- sprechender Sauerstoff g	Stromaus- beute %	Spannung Volt
	Hypochlorit	Chlorat				
	g	g				
6—8	0.0028	0.5530	4.83	1.219	45.6	10
30	0.0090	0.4000	4.67	1.175	34.8	6.2—6.4
52	0.0135	0.3185	4.80	1.219	27.2	5
76—78	0.0342	0.1638	4.61	1.163	17.0	4.2

Einfluß der Temperatur bei 1stündiger Elektrolyse einer Lösung von 20 g NaCl + 4 g NaOH in 100 ccm.

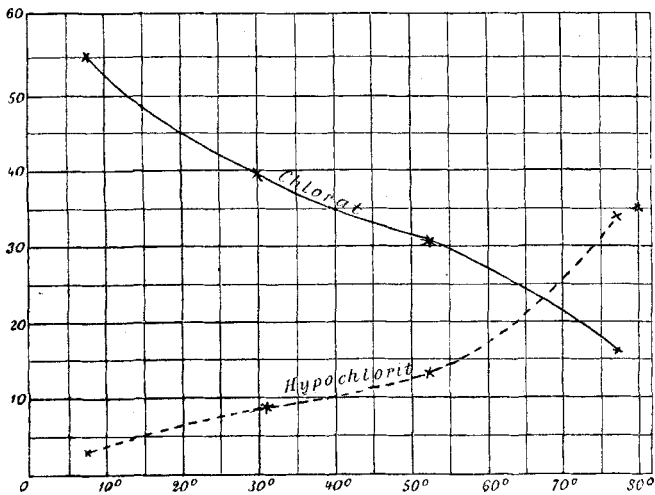


Fig. 14.

Versuch 27 zeigt, wie bei einstündiger Elektrolyse mit steigendem Alkaligehalt die Hypochloritmenge, welche sich in der Lösung vorfindet, anfangs sehr schnell sinkt, während die Chloratmenge entsprechend steigt. Überschreitet der Gehalt der Lösung an freiem

Alkali 1 g NaOH in 100 ccm, so nimmt das Chlorat langsamer zu und seine Menge erreicht bei 1.5 g NaOH in 100 ccm ein Maximum, um von da ab erst schneller, dann nur ganz langsam zu sinken. Gleichzeitig erreicht das Hypochlorit bei Gegenwart von 1.5 g NaOH in 100 ccm einen sehr niedrigen Wert, der entgegen unserer Erwartung sich noch weiter vermindert und nicht wieder ansteigt.

Auch der Einfluß der Temperatur ist, wie Versuch 28 zeigt, bei einer 4 g NaOH in 100 ccm enthaltenden Lösung von Kochsalz nicht derjenige, der die sekundäre Chloratbildung kennzeichnet. Mit steigender Temperatur nimmt nämlich das Hypochlorit nicht ab, sondern zu.

Man ist also demnach nicht berechtigt, bei der Elektrolyse stärker alkalischer Lösungen die Chloratbildung als im wesentlichen sekundär erfolgend anzusehen, wie man das, wie oben dargethan, für schwach alkalische Lösungen ohne weiteres thun darf. Die Vorgänge bei der Elektrolyse schwach saurer, neutraler oder schwach alkalischer Chloridlösungen einerseits und die bei der Elektrolyse stärker alkalischer Chloridlösungen andererseits müssen deshalb unter verschiedenen Gesichtspunkten behandelt werden.

Wenn nun aber in stärker alkalischen Lösungen die Chloratbildung nicht mehr dem Hauptbetrage nach sekundär durch Oxydation des Hypochlorits durch unterchlorige Säure erfolgt, so muß dieser rein chemische Vorgang hier durch einen andern teilweise ersetzt werden, der elektrochemischer Natur ist.

Dieser Vorgang ist dadurch gekennzeichnet, daß er von einem hohen Anodenpotential und von niedriger Temperatur begünstigt wird, und zwar so, daß eine hinreichende Steigerung des ersteren die Wirkung der Erhöhung der letzteren auszugleichen vermag. OETTEL fand, daß bei einer anodischen Stromdichte von 0.146 Amp./qcm bei Gegenwart von 4 g NaOH in 100 ccm Lösung zwischen 15° und 75° keine Zunahme des Hypochlorits und nur eine sehr geringe Abnahme der Stromausbeute erfolgt. Auch die Ergebnisse der folgenden Versuche zeigen, daß der Einfluß einer Temperaturerhöhung um so stärker hervortritt, eine je niedrigere Stromdichte man verwendet.

Versuch 29.

Temperatur 6–8° C.

Die Lösung (200 ccm) enthielt 20 g NaCl in 100 ccm + 4 % NaOH.

Dauer der Elektrolyse Stunden	Stromstärke Ampère	D_a Amp./qcm	D_K Amp./qcm	Spannung Volt	Aktiver Sauerstoff als		Im Voltmeter nieder- geschlagen Cu g	Dem Cu ent- sprechender Sauerstoff g	Strom- ausbeute %
					Hypochlorit	Chlorat			
1	4	0.04	1.14	10.0	0.0028 g	0.5530 g	4.83	1.219	45.6
4	1	0.01	0.28	4.5	0.0032 g	0.4657 g	4.52	1.140	42.0

Versuch 30.

Temperatur 52° C.

Die Lösung (200 ccm) enthielt 20 g NaCl in 100 ccm + 4 % NaOH.

1	4	0.04	1.14	5.0	0.0135 g	0.3185 g	4.80	1.219	27.2
4	1	0.01	0.28	3.3	0.0213 g	0.1963 g	4.55	1.144	19.0

Versuch 31.

Temperatur 30° C.

Die Lösung (200 ccm) enthielt 20 g NaCl in 100 ccm + 4 % NaOH.

1	4	0.04	1.14	6.2–6.4	0.0090 g	0.4000 g	4.67	1.175	34.8
$\frac{1}{4}$	15	0.15	4.27	10.0	0.0056 g	0.5517 g	5.28	1.329	41.9

B. Über einige Besonderheiten schwächer alkalischer Alkalichloridlösungen.

Wie oben erwähnt, darf man in schwächer alkalischen Chloridlösungen bei der Elektrolyse ähnliche anodische Vorgänge wie in neutralen Lösungen annehmen. Bis zu welchem Gehalt an Alkali eine solche Ähnlichkeit besteht, ist schwer zu sagen.

Es ist wohl sicher anzunehmen, daß ein allmähliches Übergehen zu dem durch einen verstärkten Alkaligehalt bedingten veränderten Verhalten der Chloridlösungen stattfindet in der Weise, daß die eine Art von Vorgängen die andere verdrängt. Jedenfalls zeigt der folgende Versuch, der den Einfluß der Temperatur bei Gegenwart geringerer Alkalimengen kennzeichnet, daß ein Gehalt von 1 g NaOH in 100 ccm die Elektrolyse einer 20 g NaCl in 100 g enthaltenden Lösung von einer neutralen nicht wesentlich verschieden erscheinen läßt.

Versuch 32.

Die Stromstärke betrug 4 Amp.

Die Lösung (200 ccm) enthielt 20% NaCl + 1% NaOH.

$D_K = 1.14$ Amp./qcm. $D_a = 0.04$ Amp./qcm.

Dauer einer jeden Elektrolyse 60 Min.

Temperatur ° C.	Aktiver Sauerstoff als		Im Voltameter nieder- geschlagen Cu g	Dem Cu ent- sprechender Sauerstoff g	Stromaus- beute %	Spannung Volt
	Hypochlorit g	Chlorat g				
5—7	0.0888	0.6720	4.62	1.166	65.3	9.5—10
30	0.0135	0.6652	4.83	1.213	56.0	6.0
52	0.0098	0.6410	4.82	1.212	53.7	5.5

Hier nimmt ähnlich wie in neutralen Lösungen mit steigender Temperatur der Gehalt an Hypochlorit ab, und zwar verhältnismäßig schneller. Da in allen Fällen die kathodische Stromdichte dieselbe war, so könnte man einwenden, daß der Verlust an Hypochlorit einer vermehrten Reduktion bei erhöhter Temperatur zuzuschreiben sei. Diesen Einwand machen jedoch zwei Versuche OETTEL's hinfällig, bei denen eine Lösung von 20 g KCl und 1 g KOH in 100 ccm als Elektrolyt diente und deren Endergebnis folgendes war:

$$D_K = 0.146 \text{ Amp./qcm.} \quad D_a = 0.146 \text{ Amp./qcm.}$$

Temperatur	Reduktion	Hypochlorit- chlor	Chlorat- chlor
°	%	g	g
15—18	14.55	0.945	1.000
70	5.94	0.048	1.592

Alle diese Versuche weisen darauf hin, daß thatsächlich die Verminderung des Hypochlorits im wesentlichen an der Anode erfolgt, wie es zu erwarten ist, wenn es daselbst in konzentrierterer Lösung auftritt. Denn nach FÖRSTER und JORRE¹ erfordert eine konzentrierte Lösung von Hypochlorit bei 0° viele Stunden zur Umwandlung in Chlorat, während eine solche Umwandlung bei 50° in weniger als 5 Minuten sich fast vollständig vollzieht.

Daß bei schwach alkalischen Lösungen die für neutrale Lösungen gültige Betrachtungsweise Platz behalten darf, die in ihnen herrschende Hydroxylkonzentration also für die anodischen Vorgänge nicht unmittelbar bestimmend sein kann, folgt auch aus der Thatsache, daß die Stromausbeute in Chlorkaliumlösungen, die $\frac{1}{4}$ normal alkalisch sind, auch bei lange fortgesetzter Elektrolyse mit einer anodischen Stromdichte von 0.075 bis 0.08 Amp.-qcm fast völlig konstant blieb, die anodische Sauerstoffentwicklung nur von 34 auf 37% der Stromarbeit anstieg, während mehr als die Hälfte des Chlorkaliums in Chlorat verwandelt wurde. Bei äquivalent zusammengesetzten Lösungen der Natriumverbindungen traten etwas andere Verhältnisse ein, da hier, wie auch OETTEL hervorhob, das Chlorat in der Lösung bleibt und seine Anionen bei höherer Konzentration an den Entladungsvorgängen teilnehmen können.

Die Kurve, Fig. 13, welche die Ergebnisse von Versuch 27 wiedergibt, zeigt bei 1.5 g NaOH in 100 ccm für die Chloratbildung ein Maximum. Bei diesem Gehalt an Alkali ist das Hypochlorit auf einen so geringen Wert angelangt, daß die nutzbringende Stromarbeit so gut wie ausschließlich in der Chloratbildung besteht. Da nun, wie OETTEL fand, auch die Sauerstoffentwicklung an der Anode mit weiter steigendem Alkaligehalt wächst, so ist klar, daß von jenem Punkte ab die Chloratbildung wieder abnehmen muß.

¹ a. a. O.

Gerade die von diesem Punkte an bei der Elektrolyse auftretenden Verhältnisse waren es, die bei den obigen Darlegungen zur Annahme einer primären Chloratbildung in stärker alkalischen Lösungen drängten; sie stehen in einem gewissen Gegensatz zu den eben erörterten und bedürfen deshalb einer gesonderten Betrachtung.

C. Über die Natur der in stärker alkalischen Chloridlösungen sich abspielenden anodischen Vorgänge.

War es leicht, das Vorhandensein einer primären Chloratbildung an der Anode bei der Elektrolyse stärker alkalischer Chloridlösungen zu erkennen und liefs sich auch für bestimmte Versuchsbedingungen mit einiger Wahrscheinlichkeit die Grenze des Alkaligehaltes ungefähr angeben, oberhalb deren dieser Vorgang einsetzt, so ist es doch nach dem vorliegenden Versuchsmaterial noch nicht möglich, ein bestimmtes Urteil über die Natur dieses Vorganges auszusprechen.

Es bestehen vielmehr eine Anzahl von Möglichkeiten, von denen zur Zeit keiner der Vorzug zu geben ist. Die Erwägungen hierüber sollen jedoch nicht übergangen werden. Sie kennzeichnen die einer bestimmten Deutung entgegenstehenden Schwierigkeiten und können vielleicht für spätere Untersuchungen zur richtigen Fragestellung beitragen.

An die Spitze dieser Betrachtungen sei die Thatsache gestellt, dafs bei dem höchsten in Anwendung gekommenen Alkaligehalt sowohl bei den vorliegenden sowie bei den von OETTEL und WOHLWILL angestellten Versuchen die Hypochloritbildung nie ganz ausblieb. Auch in einer in Bezug auf freies Alkali normalen Chlornatriumlösung entsteht von Anfang an Hypochlorit und nimmt seiner Menge nach immer langsamer zu, bis ein konstanter Wert erreicht ist.

Dies zeigen in Übereinstimmung mit den WOHLWILL'schen die folgenden Versuche. Bei ihnen wurde die durch Fig. 12 wiedergegebene Versuchsanordnung eingehalten. Die jedesmal in der Lösung befindlichen Hypochloritmengen waren so gering, dafs zwecks genauer Bestimmung stets die ganze Lösung zur Bestimmung benutzt, also der Versuch immer wieder von neuem angesetzt und nach verschiedenen Zeiten abgebrochen wurde.

Versuch 35.

Die Stromstärke betrug 4 Amp. Temperatur 6—8° C.
Die Lösung (200 ccm) enthielt 20% NaCl + 4% NaOH.

$D_K = 1.14$ Amp./qcm. $D_a = 0.04$ Amp./qcm.

Spannung 10 Volt.

Dauer der Elektrolyse Minuten	Aktiver Sauerstoff als		Im Voltameter nieder- geschlagen Cu	Dem Cu ent- sprechender Sauerstoff	Strom- ausbeute
	Hypochlorit	Chlorat			
	g	g	g	g	%
5	0.00093	0.046	0.405	0.1022	46.3
20	0.00315	0.179	—	—	—
40	0.00265	0.345	3.035	0.7660	45.2
60	0.00286	0.553	4.830	1.2190	45.6

Versuch 36.

Temperatur 52° C.

Die Lösung (200 ccm) enthielt 20% NaCl + 4% NaOH.

$D_K = 1.14$ Amp./qcm. $D_a = 0.04$ Amp./qcm.

Dauer der Elektrolyse Minuten	Aktiver Sauerstoff als		Im Voltameter nieder- geschlagen Cu	Dem Cu ent- sprechender Sauerstoff	Strom- ausbeute
	Hypochlorit	Chlorat			
	g	g	g	g	%
2	0.0015	0.0095	0.115	0.039	28.3
5	0.0058	0.0258	0.450	0.113	27.8
40	0.0105	0.2269	3.110	0.785	30.2
60	0.0135	0.3185	4.800	1.219	27.2
90	0.0139	0.4213	7.030	1.774	24.5

Aus diesem Verhalten des Hypochlorits geht hervor, daß es auch in stark alkalischen Lösungen weiter in Chlorat verwandelt wird, daß also auch hier letztere Verbindung aus Hypochlorit entstehen kann, was auch aus den Versuchen 24—26 hervorgeht.

Es fragt sich aber, ob alles Chlorat in stärker alkalischer Lösung über Hypochlorit hinweg entsteht, oder ob dessen Umwandlung hier nur ein Nebenvorgang ist und ob die Hauptmenge des Chlorats auf einem anderen Wege unmittelbar aus Chlorionen entsteht.

Es soll zunächst angenommen werden, daß alles Chlorat über Hypochlorit hinweg sich bildet. Worin würde dann der Unterschied bestehen zwischen der Chloratbildung aus Hypochlorit in stärker alkalischen Lösungen gegenüber derjenigen in neutralen und schwächer alkalischen?

Unzweifelhaft entsteht auch in ersteren sekundär Hypochlorit, wenn das Anodenpotential höher liegt als das Entladungspotential der Chlorionen, so daß diese am Entladungsvorgang sich beteiligen. Seine Konzentration in unmittelbarer Nähe der Anode wird in stark alkalischen Lösungen eine besonders hohe sein. Doch ist zu bemerken, daß sie sich schließlicb einem Grenzwert nähern wird; denn je höher die Alkalität steigt, um so weniger Chlor wird entladen werden, um so weniger Hypochlorit kann entstehen, das dann freilich durch den Alkaliüberschuß besonders nahe an der Anode gehalten wird. Diese beiden Einflüsse wirken gegen einander und dürften schließlicb zu einer ungefähren Konstanz der Hypochloritkonzentration an der Anode führen.

Diese konzentrierte Lösung wird nun, ähnlich wie es die alkalische reine Hypochloritlösung thut, auf zweierlei Weise in Chlorat umgewandelt. Die sekundäre Chloratbildung wird mit zunehmendem Alkaligehalt immer mehr zurücktreten, wie ein Vergleich der Versuche 4 und 24 lehrt, und es wird für die primäre Oxydation eine immer konzentriertere Hypochloritlösung übrig bleiben. Da diese an der Anode als sehr konzentriert gedacht werden kann, so darf eine auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell und weitgehend verlaufende Oxydation durch anodischen Sauerstoff als nichts Unwahrscheinliches gelten.

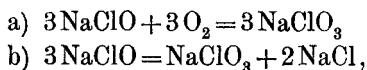
Nach dieser Auffassung würde also die Chloratbildung in stark alkalischen Chloridlösungen von derjenigen in schwächer alkalischen, neutralen und schwach sauren, nur dem Grade, nicht dem Wesen nach verschieden sein, indem hier die sekundäre, dort die primäre Oxydation des Hypochlorits überwiegt, ohne sich gegenseitig, wenigstens in der Kälte, ganz auszuschließen.

Zu betonen ist, daß, wenn überhaupt sekundär Hypochlorit entsteht, auch hier die Konzentrationsverhältnisse, die für die Entladungserscheinungen maßgebend sind, an der Anode andere sein werden wie in der übrigen Lösung. Denn durch die Hypochloritbildung verarmt die Lösung an der Anode an Hydroxyl und erhält ihren Verlust an Chlorionen teilweise wieder ersetzt; es wird also das für die Entladung in Betracht kommende Konzentrationsverhältnis von $\text{OH}^-:\text{Cl}^-$ mehr zu Gunsten der letzteren sich gestalten, als es die Zusammensetzung der Lösung anzeigt. An der anodischen Sauerstoffentwicklung wird wieder das Hypochlorit reichlich teilnehmen und es ist eine schwer zu beantwortende Frage, ob, wenn meine Annahme zutrifft, nicht auch in stärker alka-

lischen Lösungen an der Anode wesentlich Hypochlorit und kaum Hydroxyl verweilt und das hier herrschende Konzentrationsverhältnis der Cl^- - und ClO^- -Ionen für die Sauerstoffentwicklung in erster Linie maßgebend wäre. In jedem Falle würde mit steigendem Alkaligehalt der Lösung die Sauerstoffentwicklung zunehmen.

Die primäre Oxydation des Hypochlorits geht bei höherer Temperatur sehr zurück und an ihre Stelle tritt die in der Wärme stark beschleunigte sekundäre Hypochloritbildung. Da aber hierbei das zunächst entstandene Hypochlorit sich gewissermaßen unter sich selbst oxydiert und keine direkte Zufuhr von aktivem Sauerstoff erfährt, so muß die gesamte Stromausbeute an Sauerstoff abnehmen, während die Sauerstoffentwicklung entsprechend zunimmt.

Denkt man sich, daß in einer in Bezug auf NaOH normalen Chlornatriumlösung bei 0°C . die Chloratbildung ausschließlich durch primäre Oxydation von Hypochlorit im Sinne der Gleichung a), bei 75° aber lediglich sekundär im Sinne der Gleichung b) entsteht



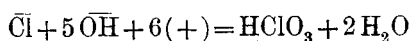
so muß die Stromausbeute im letzten $\frac{1}{3}$ derjenigen im ersten Falle sein. Thatsächlich wurden im Versuch 28 bei 6° eine Stromausbeute von 45.6% und bei 75° eine solche von nur 17% beobachtet, was angesichts des Umstandes, daß die oben angenommene Ausschließlichkeit bei keinem der beiden Vorgänge genau zutrifft, als Bestätigung der Theorie gelten kann.

Die gemachte Annahme, daß auch in stärker alkalischen Lösungen alles elektrolytisch entstehende Chlorat über das Hypochlorit hinweg entstanden ist, deckt sich also in ihren Folgerungen mit den Thatsachen. Doch läßt sie dieser Umstand noch nicht als gesichert gelten; denn einerseits stützt sich die obige Beweisführung auf die hypothetische Zugrundelegung der Konzentrationsverhältnisse an der Anode und andererseits lassen sich die beobachteten Erscheinungen noch auf andere Weise deuten.

So genügt z. B. ebenfalls den Thatsachen die Annahme, daß bei hohem Anodenpotential mit steigender Alkalität des Elektrolyten und damit vermehrter Sauerstoffentwicklung ein primärer elektrochemischer Vorgang möglich wird, durch welchen unmittelbar Chlorionen zu Chlorationen oxydiert werden. Man muß nur fordern, daß auch dieser Vorgang die Eigentümlichkeit besitzt, durch hohes Anodenpotential begünstigt und durch Temperatursteigerung beein-

trächtigt zu werden. Das in der Lösung auftretende Hypochlorit würde dann nur von seiten derjenigen Cl^- -Ionen gebildet werden, welche diesem Oxydationsvorgang nicht anheimfielen, und würde seinerseits teils durch sekundäre, teils durch primäre Oxydation an der Chloratbildung, die sich dann aus drei verschiedenen Vorgängen zusammensetzte, teilnehmen.

Eine unmittelbare Entstehung von Chlorat einer bei der Elektrolyse reichlich Sauerstoff entwickelnden Chloridlösung denkt sich HABER im Sinne der Gleichung



als auf einer Aneinanderlagerung von Chlor- und Hydroxylionen im Augenblick der Entladung beruhend. Daß die von WOHLWILL gegen die Heranziehung dieser Theorie zur Deutung der elektrolytischen Chloratbildung in alkalischer Lösung erhobenen Bedenken nicht ausreichend begründet sind, ist in der theoretischen Abhandlung bereits auseinandergesetzt. In der That spricht auch keine der oben angeführten Beobachtungen eindeutig gegen die Möglichkeit, in stärker alkalischen Chloridlösungen einen anodischen Vorgang im Sinne der HABER'schen Auffassung anzunehmen.

Aber diese ist nicht die einzige Auffassung, welche man sich über die Art des Vorganges einer primären Oxydation von Cl^- -Ionen zu ClO_3^- -Ionen bilden kann. Die Beobachtungen von FÖRSTER und JORRE¹ haben gelehrt, daß ebenso wie ClO^- -Ionen auch — freilich schwerer — Cl^- -Ionen durch unterchlorige Säure zu ClO_3^- -Ionen oxydiert werden können.

Wir sahen, daß Hypochlorit primär der anodischen Oxydation unterliegen kann; sollte denn für Cl^- -Ionen nicht eine ähnliche Möglichkeit bestehen und zwar besonders dann, wenn das Anodenpotential ein hohes ist?

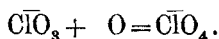
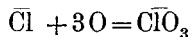
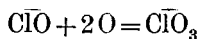
Eine solche Oxydation würde sich nicht auf sich entladende, sondern auf in der Lösung befindliche Chlorionen erstrecken und eine solche Annahme würde auch der Hydroxylionen im Entladungsmoment entbehren und nur den an der Anode auftretenden Sauerstoff als wirksam betrachten.

Hat, wie man weiß, der kathodisch auftretende Wasserstoff besondere reduzierende Eigenschaften, so hindert nichts, auch dem

¹ a. a. O.

anodischen Sauerstoff besondere Fähigkeiten zuzuschreiben, Oxydationsprozesse auszuführen, die wir auch auf rein chemischem Wege ausüben können.

An der Anode wären dann folgende primären Oxydationsvorgänge möglich:



Der letztere Vorgang kann zwar auf rein chemischem Wege in wässriger Lösung bisher noch nicht durchgeführt werden.¹

Alle drei Vorgänge wären durch Temperatursteigerung beeinträchtigt und wenigstens die beiden letzten durch hohes Potential begünstigt.

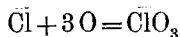
Die Annahme einer Oxydation von Cl^- -Ionen ist also nicht von vornherein abzuweisen. Mit ihrer Hilfe kann man die Erscheinungen bei der Elektrolyse stärker alkalischer Alkalichloridlösungen folgendermaßen deuten:

An der Anode werden anfangs Cl^- - und OH^- -Ionen in dem Maße neben einander entladen, wie es ihrem Konzentrationsverhältnis in der Lösung entspricht. Je mehr Cl^- -Ionen entladen werden, umso mehr Hypochlorit entsteht und erleidet seinerseits die ihm eigentümlichen Umwandlungen. Durch die OH^- -Entladung, für welche später diejenige der ClO^- -Ionen mehr oder weniger eintreten kann, wird Sauerstoff an der Anode entwickelt und bethätigt sich umso mehr oxydierend an in der Lösung befindlichen Cl^- -Ionen, in je größerer Menge er entsteht und je mehr von diesen, im Zusammenhange hiermit, unentladen in der Lösung bleiben. Macht man, wie es geschah, das Zustandekommen dieses Vorganges abhängig von einem hohen Anodenpotential, welches über dem Entladungspunkte der Chlorionen liegt, so ist es einleuchtend, daß er merklich erst in stärker alkalischen Lösungen in Erscheinung treten kann, da hier eben trotz hohen Potentials an der Anode viel Cl^- -Ionen in Lösung bleiben und mit freiwerdendem Sauerstoff zusammentreffen. Durch diesen Vorgang aber verarmt auch die Lösung an der Anode an Cl^- -Ionen;

¹ Dagegen hat FAIRLEY (*Jahresber. Chem.* 1874, 210) die Oxydation der unterchlorigen Säure und ihrer Salze zu Überchlorsäure und deren Salzen durch ozonisierte Luft beobachtet.

wird er also bei höherer Temperatur beeinträchtigt, so bleiben mehr Cl^- -Ionen zur Entladung übrig. So könnten die Beobachtungen in heissen, stärker alkalischen Lösungen ihre Deutung finden.

Man sieht, dafs auch die Vorstellung von einer unmittelbaren anodischen Oxydation von Chlorionen zur Deutung aller Erscheinungen nicht ohne manche willkürliche Annahme, die der experimentellen Prüfung schwer zugänglich ist, anwendbar ist. Sie erscheint also der ersten Annahme, von der stets durch Vermittelung des Hypochlorits stattfindenden Chloratbildung nicht überlegen. Es läfst sich jedoch zu ihren Gunsten anführen, dafs die von HABER und GRINBERG studierte Chlorsäurebildung bei der Elektrolyse verdünnter Salzsäurelösungen sich bei der Annahme einer anodischen Oxydation von Cl^- -Ionen unter gleichen Gesichtspunkten behandeln läfst, wie die elektrolytische Chloratbildung in stark alkalischen Lösungen. In ersterem Falle ist die Vermittelung der neben Salzsäure in nennenswertem Umfange nicht existenzfähigen unterchlorigen Säure ausgeschlossen. Weiter aber hat dieser Vorgang der Chlorsäurebildung, den man abweichend von HABER auch im Sinne der Gleichung



sich abspielend denken kann, mit dem Teile der Chloratbildung in alkalischen Lösungen, den wir auf einen primären Vorgang zurückführten, so grofse Ähnlichkeit, dafs man kaum umhin kann, zu versuchen, beide unter die gleichen Gesichtspunkte unterzuordnen.

Diese Ähnlichkeit besteht darin, dafs auch die Chlorsäurebildung aus verdünnter Salzsäure durch hohes Anodenpotential begünstigt und durch Temperatursteigerung beeinträchtigt wird, doch auch so, dafs hohe Stromdichte den störenden Einflufs der Temperaturerhöhung bis zu einem gewissen Grade auszugleichen vermag.

Hierzu kommt, dafs nach HABER und GRINBERG Platinierung der Anode die Bildung von Chlorsäure vermindert. Dafs auch auf die Chloratbildung die Platinierung ganz ähnlich wirkt, zumal in stärker alkalischen Lösungen, soll noch durch Versuche näher erläutert werden.

D. Einflufs der Platinierung auf die elektrolytische Chloratbildung aus Alkalichloridlösungen.

Auf gewöhnlichem Wege bewirkte graue Platinierung hat einen nur geringen Einflufs auf den Verlauf der Elektrolyse von Chlor-

alkalilösungen; derselbe wird aber sehr bedeutend, wenn die Platinierung aus schwach bleihaltiger Lösung nach LUMMER und KURLBAUM geschieht, zumal dann, wenn durch länger fortgesetzte Platinierung die Schicht des Platinschwammes eine starke wird.

Im Verlauf einer Elektrolyse vermindert sich die Wirksamkeit einer Platinierung, wie in der folgenden Übersicht die allmähliche Abnahme der Sauerstoffentwicklung in alkalischer Lösung deutlich zeigt, nicht unerheblich. Es wurde deshalb die Anode nach jedem Gebrauch eine bestimmte Zeit nachplatinert. Infolge dieses Umstandes sind die einzelnen Versuche nur annähernd unter sich vergleichbar.

Die folgenden Versuche sind in dem zu vielen der früheren benutzten Becher mit je 480 ccm Lösung (20 g Chlornatrium in 100 ccm) ausgeführt, und zwar mit einer auf die glatte Anodenoberfläche bezogenen Stromdichte von 0.04 Amp./qcm, wie sie bei Versuch 27 und 28 benutzt wurde. Da aber hier die Anode kleiner war wie bei diesen Versuchen, so wurde mit der Stromstärke von 2 Amp. gearbeitet, und um gleiche Strommenge wie dort anzuwenden, der Versuch 2 Stunden fortgesetzt. Die Temperatur betrug 3—5° C. Die Ergebnisse sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. Es wurden die Versuche in stärker alkalischen (4 g NaOH in 100 ccm) und zum Vergleich auch in schwächer alkalischen (1 g NaOH in 100 ccm) und in neutralen Lösungen durchgeführt.

Übersicht 2.

R = Reduktion. *S* = Sauerstoffentwicklung. *A* = Stromausbeute in Prozenten.

Die Lösung enthielt 20 g NaCl in 100 ccm + 4 g NaOH.

Zeit Stdn.	Glatte Anode			Anode grau platinert			Anode 2 Min. nach L. und K. platinert			Anode 1/4 Stunde nach L. und K. platinert		
	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>A</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>A</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>A</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>A</i>
1/2	0.0	55.4	44.6	0.0	58.7	41.3	0.0	88.5	11.5	0.0	95.6	4.4
1	0.0	55.4	44.6	0.0	60.0	40.0	0.4	85.0	14.6	0.0	95.6	4.4
1 1/2	0.0	55.6	44.4	0.0	60.9	39.1	1.2	81.5	17.3	0.2	94.1	5.7
2	0.0	57.5	42.5	0.0	60.3	39.7	1.3	83.9	14.8	0.7	94.5	4.8
Hypochlorit- sauerstoff	Spur			Spur			0.0622 g			0.0276 g		
Chlorat- sauerstoff	0.5299 g			0.4742 g			0.0822 g			0.0100 g		
Strom- ausbeute	43.5 %			39.2 %			11.8 %			3.1 %		

Die Lösung enthielt 20 g NaCl in 100 ccm + 1 g NaOH.

Zeit	Glatte Anode			Anode 2 Min. nach L. u. K. platinert			Anode $\frac{1}{4}$ Stde. nach L. u. K. platinert		
Stunden	R	S	A	R	S	A	R	S	A
$\frac{1}{2}$	4.3	23.4	72.4	2.7	44.8	52.5	0.6	81.4	18.0
1	6.9	26.4	66.6	4.7	39.0	56.3	2.5	71.3	26.2
$1\frac{1}{2}$	—	—	—	6.0	38.7	55.3	4.5	63.5	32.0
2	9.8	30.1	60.1	6.5	37.9	55.6	7.2	60.2	32.6
Hypochlorit- sauerstoff	0.2243 g			0.1336 g			0.1459 g		
Chlorat- sauerstoff	0.5898 „			0.5077 „			0.1383 „		
Strom- ausbeute	66.7 %			51.9 %			23.2 %		

Die Lösung enthielt 20 g NaCl in 100 ccm und war neutral.

Zeit	Glatte Anode			Anode 2 Min. nach L. u. K. platinert			Anode $\frac{1}{4}$ Stde. nach L. u. K. platinert		
Stunden	R	S	A	R	S	A	R	S	A
$\frac{1}{2}$	12.0	5.1	82.9	13.2	17.1	69.7	10.7	16.9	72.4
1	21.1	6.1	72.8	20.5	26.7	52.8	17.9	29.8	52.3
$1\frac{1}{2}$	29.2	6.4	64.4	25.5	30.0	44.5	23.3	39.1	37.6
2	35.7	7.4	56.9	30.1	26.6	43.4	28.3	39.2	32.5
Hypochlorit- sauerstoff	0.8102 g			0.6048 g			0.5856 g		
Chlorat- sauerstoff	0.0845 „			0.0804 „			0.0634 „		
Strom- ausbeute	74.6 %			55.4 %			53.8 %		

Die Platinierung vergrößert die Oberfläche der Anode außerordentlich, sodafs die Stromdichte stark vermindert wird. Man mufs jedoch berücksichtigen, dafs eine platierte Elektrode Spitzen und Vertiefungen aufweist, sodafs die Stromdichte keinesfalls gleichmäfsig über dieselbe verteilt sein kann.¹

Besonders erschwerend für eine eingehende Deutung wirkt der Umstand, dafs die schwammige Beschaffenheit der platierten Ober-

¹ In diesem Sinne ist die Thatsache sehr bemerkenswert, dafs selbst eine sehr vollkommene Platinierung der Kathode auch in neutraler Chloralkalilösung nicht die geringste Veränderung des gefundenen Reduktionswertes gegenüber glatter Kathode herbeiführt.

fläche den Ausgleich der anodisch veränderten Lösung mit dem übrigen Elektrolyten beeinträchtigt.

Ganz allgemein zeigen die Versuche, daß mit der Platinierung ein Rückgang der Stromausbeute verbunden ist. Dieser ist verhältnismäßig am stärksten bei höherem Gehalt an Alkali. Hier tritt außerdem bei Verstärkung der Platinierung das Hypochlorit dem Chlorat gegenüber immer mehr in den Vordergrund, so wie es bei WOHLWILL'S¹ Versuchen der Fall war, wenn das Anodenpotential sehr niedrige Werte annahm. Die Platinierung wirkt also hier ganz in demselben Sinne, wie eine Verminderung des Anodenpotentials.

Bei schwächer alkalischen Lösungen ist der Einfluß der Platinierung geringer. Ähnlich wie bei OETTEL'S¹ Versuchen wird auch hier bei einer Verminderung der Stromdichte resp. des Anodenpotentials anfangs die Hypochloritmenge gegenüber der des Chlorats vermindert und erst bei sehr vollkommener Platinierung tritt die letztere erheblich zurück.

Am wenigsten verändernd wirkt die Platinierung auf die Elektrolyse neutraler Chloridlösungen, wo wiederum, wie auch sonst bei verminderter Stromdichte, die anodische Sauerstoffentwicklung stark ansteigt und damit die Stromausbeute sinkt. Eine unter diesen Umständen an glatten Anoden beobachtete Verschiebung der Mengenverhältnisse zwischen Hypochlorit und Chlorat zu Gunsten des ersteren tritt hier nicht erheblich zu Tage. Diese Thatsache ist möglicherweise in der Verschiedenheit der in beiden Fällen an der Anode herrschenden Konzentrationsverhältnisse begründet, die vielleicht auch die sehr merkwürdige Thatsache erklärt, daß unter den bei den obigen Versuchen eingehaltenen Bedingungen bei starker Platinierung sich reichlich Ozon bildete, wenn man neutrale Lösungen elektrolysierte, während dies bei alkalischen Lösungen nicht der Fall war; das ist gerade die umgekehrte Erscheinung wie man sie an glatten Anoden beobachtet.

Es sei schieflich noch erwähnt, daß an stark platinirten Elektroden sich auch das Perchlorat nur in sehr geringer Menge bildet. Bei der Elektrolyse von Natriumchloratlösungen (50 g NaClO_3 in 100 ccm) betrug an glatter Anode die Ausbeute an Perchlorat 95%, an stark platinierter aber nur 19%.

Ob in allen diesen Fällen nur die Verminderung des Anodenpotentials für die Erscheinungen maßgebend ist, oder ob die Plati-

¹ a. a. O.

nierung einen besonderen störenden Einfluß auf die an glatten Anoden sich abspielenden Vorgänge ausübt, muß dahingestellt bleiben.

III. Schluß.

Bei Erörterung der vorstehend mitgeteilten Beobachtungen sind die Erscheinungen wiederholt mit den von OETTEL wie von HABER und GRINBERG gefundenen Thatsachen verglichen worden. Die Ergebnisse WOHLWILL's aber konnten nur zum Teil herangezogen werden, da die von ihm gewählten Versuchsbedingungen von den meinigen zu verschieden waren.

Es erübrigt daher zum Schlusse nur noch, auch diese mit den obigen in Beziehung zu setzen.

WOHLWILL hat, wie mehrfach hervorgehoben, in erster Linie dargethan, daß auch in schwach alkalischen Chlornatriumlösungen erst dann eine merkliche Elektrolyse eintritt, wenn die Spannung an den Elektroden etwa 2.0 Volt beträgt. Bei dieser tritt unter den erwähnten Bedingungen die Entladung von Cl^- -Ionen ein, welche dann ihrerseits zunächst Hypochlorit bilden. Damit sind die im ersten Teil dieser Arbeit erörterten sekundären Vorgänge eingeleitet.

Aber auch unterhalb 2.0 Volt beobachtete WOHLWILL bei einer normal alkalischen Chloridlösung (20 g NaCl in 100 ccm) die Bildung von Chlorsauerstoffsalzen, und zwar sogar unterhalb der für die Entladung von Hydroxyl notwendigen Spannung von 1.68 Volt.

Diese Thatsache führt er zurück auf eine Oxydation der in der Lösung vorhandenen Cl^- -Ionen durch die O^- -Ionen, deren Entladungspunkt nach NERNST und GLÄSER¹ bei 1.08 Volt liegt.

In der That lassen auch diese Beobachtungen keine andere Deutung zu, und man hat hier eine primäre Hypochloritbildung vor sich. Diese hat jedoch stets nur einen sehr geringen Umfang und dürfte ganz zurücktreten, sobald bei Spannungen über 2 Volt die Entladung von Cl^- -Ionen Platz greift. Praktisch wird daher in der That nur eine sekundäre Entstehung von Hypochlorit in Betracht kommen.

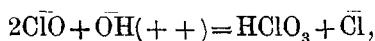
Weiter stellte WOHLWILL fest, daß eine schwach alkalische Chloridlösung, welche kleine Mengen von Hypochlorit enthält, ober-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 30.

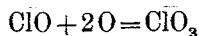
halb des Entladungspunktes der Hydroxylionen einen viel lebhafteren Stromdurchgang aufwies, als ohne einen solchen Zusatz.

Einen für die Entladung von ClO^- -Ionen charakteristischen Knickpunkt der Zersetzungskurve für besagte Lösung konnte er nicht auffinden, und er folgert daraus, daß die ClO^- -Ionen, ehe sie entladen werden, der anodischen Oxydation unterliegen, ohne selbst an der Entladung teilzunehmen.

Diese primäre Oxydation der Anionen des Hypochlorits habe ich oben wiederholt nachgewiesen und ihre Bedeutung erörtert. Ob sie, wie WOHLWILL annimmt, im Sinne der Gleichung



oder, wie oben angeführt, nach der Gleichung



verläuft, ist schwer mit Sicherheit zu entscheiden. Die Thatsache, daß sie auch in neutraler Hypochloritlösung auftritt, spricht mehr zu Gunsten der letzteren Auffassung.

Außer durch diesen Vorgang ist aber das Hypochlorit noch durch eine unmittelbare Entladung seiner Anionen an der Anode bei der Elektrolyse beteiligt. Das wurde oben eingehend erwiesen. Wenn WOHLWILL dies nicht bemerken konnte, so zeigt das nur, daß bei sehr niedriger Stromdichte, wie er sie anwandte, ClO^- -Ionen leichter primär oxydiert als entladen werden. Daß aber ihr Entladungspunkt unter demjenigen des Chlors liegen mußte, wurde oben bewiesen.

Der primären Oxydation von ClO^- -Ionen im Sinne seiner oben angeführten Gleichung schreibt WOHLWILL die Chloratbildung in alkalischen Lösungen zu. Die Begünstigung derselben durch steigendes Anodenpotential führt er auf gesteigerte Chlorentladung und dadurch vermehrte Hypochloritbildung an der Anode zurück. Diese Auffassung hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der oben erörterten Möglichkeit, die gesteigerte Chloratbildung durch die in stärker alkalischen Lösungen besonders hohe Konzentration des Hypochlorits dicht an der Anode zu erklären. Daß sie aber keineswegs zwingend ist, wurde oben klargelegt.

Es liefs sich weder die HABER'sche Vorstellung von einer unmittelbaren Vereinigung von Chlor und Hydroxyl im Momente der Entladung, noch die Annahme von der Hand weisen, daß ein der primären Hypochloritbildung ähnlicher, an hohes Anodenpotential

gebundener Vorgang statthat, bei welchem anodischer Sauerstoff die in der Lösung vorhandenen Cl^- -Ionen zu Chlorat oxydiert.

Ob der eine oder der andere der letzterwähnten Vorgänge neben der ohnedies schon vorhandenen, durch die Perchloratbildung noch erhöhten Mannigfaltigkeit der anodischen Erscheinungen bei der Alkalichloridelektrolyse wirklich in Betracht zu ziehen ist, muß der Entscheidung späterer Experimentaluntersuchungen vorbehalten bleiben.

Mir scheint es jedoch möglich auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials, die Entstehung der Chlorsäure bei der Elektrolyse sowohl verdünnter Salzsäure, als auch saurer, neutraler und alkalischer Alkalichloridlösungen durch folgende vier Gleichungen einheitlich und erschöpfend zu deuten:

1. $\text{Cl}^- + 3\text{HClO} = \text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 3\text{Cl}^-$,
2. $\text{ClO}^- + 2\text{HClO} = \text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$,
3. $\text{Cl}^- + 3\text{O} = \text{ClO}_3^-$,
4. $\text{ClO}^- + 2\text{O} = \text{ClO}_3^-$.

Danach ist die Chlorsäure da, wo ClO^- -Ionen nicht existenzfähig sind, also in verdünnter Salzsäure nach Gleichung 3, in allen anderen Fällen nach allen vier Gleichungen entstanden zu denken, zwar so, daß da, wo keine reichliche Sauerstoffentwicklung stattfindet, also in schwach sauren, neutralen und schwach alkalischen Chloridlösungen die sekundäre Chloratbildung im Sinne der Gleichung 1 und 2 vorwiegt, während bei gebotener reichlicher Sauerstoffentwicklung, wie sie in stärker alkalischen Lösungen auftritt, die durch die Gleichungen 3 und 4 gekennzeichnete primäre Chloratbildung in den Vordergrund tritt.

Dresden, Anorg.-chemisches Laboratorium der k. sächs. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1899.